Gouvernement du Canada
Government of Canada

Service canadien des forêts
Canadian Forestry Service

Percolation, dégradation et devenir du mexacarbate marqué au ^{14}C dans des colonnes de sols forestiers

K.M.S. Sundaram, C. Feng, N.W. Boyonoski
et V. Manniste-Squire

Rapport d'information FPM-X-71F
Institut pour la répression des ravageurs forestiers

Canada

Percolation, dégradation et devenir du mexacarbate marqué au ^{14}C dans des colonnes de sols forestiers

Rapport d'information FPM-X-71F

K.M.S. Sundaram, C. Feng, N.W. Boyonoski et V. Manniste-Squire

Institut pour la répression des ravageurs forestiers
Gouvernement du Canada
Service canadien des forêts
1219, rue Queen est
C.P. 490
Sault Ste. Marie (Ontario)
P6A 5M7

1986

©Ministre des Approvisionnements et Services Canada 1986

N° de catalogue Fo46-16/71F

ISSN 0827-1119

ISBN 0-662-94029-6

Des exemplaires de cette publication peuvent être obtenus sans frais à l'adresse suivante:

Services de liaison et d'information
Institut pour la répression des ravageurs forestiers
Service canadien des forêts
Gouvernement du Canada
C.P. 490
Sault Ste. Marie (Ontario)
Canada, P6A 5M7

This publication is also available in English under the title Leaching, degradation and late of ^{14}C-mexacarbate in columns packed with forest soils.

RÉSUMÉ

Nous avons étudié en laboratoire la percolation, la dégradation et le devenir du mexacarbate (N-méthylcarbamate de diméthylamino-4 xylyle-3,5) marqué au ^{14}C, dans des lysimètres de 30 cm emplis à la main de loams forestiers sableux et argileux enrichis de ce produit, où les conditions étaient fidèles à celles du terrain. L'analyse des horizons et des percolats a révélé, après mouillage abondant, extraction, combustion, comptage par scintillation en milieu liquide et chromatographie sur couche mince, la présence de résidus libres, faiblement liés et fortement liés. Le gros des matières marquées était fortement adsorbé sur les constituants des couches de litière, sauf dans les cas où, le sol ayant été saturé avec 454 µg de mexacarbate marqué, la radioactivité s'est retrouvée dans les percolats, même si, en grande partie, elle était retenue dans la litière. L'analyse des litières des différents loams et des percolats correspondants a mis en évidence des groupements carbamate, des phénols et d'autres métabolites, signes d'une dégradation chimique rapide. Le maintien des sols en aérobiose durant 30 et 45 jours a montré la rétention de la radioactivité dans la litière des deux loams. La rémanence et la dégradation de la matière chimique ainsi que la quantité des métabolites formés ont varié selon le sol et la durée de l'aérobiose. La dégradation a été complète après 15 j d'anaérobiose postérieurs à 30 j d'aérobiose. En moyenne, 40 % de la radioactivité d'origine s'est retrouvée dans la litière, l'humus et les percolats, mais on n'a retrouvé dans ces milieux aucun groupement carbamate, seulement quelques phénols et d'autres métabolites hydrosolubles. L'incubation, pendant 45 j, d'échantillons stériles et non stériles de litière, enrichis de mexacarbate marqué, s'est, dans le premier cas, accompagnée d'une production négligeable de $^{14}CO_2$, mais, dans le second, elle a donné, pour les loams sableux et argileux, 25,3 et 18, 9 % de $^{14}CO_2$ respectivement, ce qui met en évidence le rôle de premier plan des microbes du sol dans la dégradation. L'analyse des échantillons de litière, après l'incubation, a confirmé la présence de résidus libres,

faiblement liés et fortement liés. Les caractéristiques des deux premiers types de résidus étaient semblables à celles qui avaient été observées en aérobiose dans une étude antérieure en lysimètres. La dégradation du mexacarbate dans les sols forestiers est rapide, et le produit, selon toutes les probabilités, serait inoffensif pour les organismes vivants s'il était utilisé à la dose conseillée de 70 g de matière active à l'hectare. Le cycle métabolique de sa dégradation dans les sols forestiers que nous suggérons est conforme aux résultats.

ABSTRACT

Leaching, degradation and fate of ^{14}C-mexacarbate (4-dimethylamino-3,5-xylyl N-methyl-carbamate) were studied under simulated field conditions in the laboratory using hand-packed and fortified 30 cm soil columns containing sandy and clay loam forest soil profiles. Flooding and subsequent analysis of the soil horizons and the leachates, following extraction, combustion, liquid scintillation counting, and thin layer chromatography showed the presence of free, loosely bound and tightly bound residues. The bulk of the ^{14}C-material was strongly adsorbed onto the litter layers unless the columns were saturated with 454 µg of the labelled mexacarbate in which case the radioactivity moved beyond the column length into the leachate, although most of the radioactivity was still retained in litter layers. Analysis of the sandy and clay loam litters and the corresponding leachates showed carbamate moieties, phenols and other metabolites, indicating that the chemical degraded rapidly. Incubation of the soil columns under aerobiosis for 30 and 45 days showed that the radioactivity was retained in the litter layers in both soil types. The persistence and degradation of the chemical as well as the quantity of metabolites formed were influenced by soil type and duration of incubation. The chemical was completely degraded under 15 d anaerobiosis (moist), and after 30 d aerobic (dry) incubation. Although on the average about 40% of the total

applied radioactivity was found in the litter and humus layers, and in the leachates, no carbamate moiety was found in the litter and humus layers, and in the leachates, no carbamate moiety was found in them; only some phenols and other water-soluble metabolites. Incubation of sterile and non-sterile litter samples fortified with ^{14}C-mexacarbate for 45 days produced negligible amounts of $^{14}CO_2$ in sterile samples whereas the non-sterile sandy and clay loam litters yielded 25.3% and 18.9% $^{14}CO_2$ respectively, showing that soil microbes played an important role in the degradation of the chemical. Analysis of the litter samples after the incubation period confirmed the presence of free, loosely bound and tightly bound residues. The characteristics of the free and loosely bound residues were similar to the aerobic soil-column study conducted earlier. Breakdown of mexacarbate in forest soils is a rapid process and therefore it would in all likelihood be innocuous to the biota at the suggested use pattern of 70 g AI/ha. The metabolic pathway for its degradation in forest soils that is proposed, is consistent with the observed results.

TABLE DES MATIÈRES

	Page
RÉSUMÉ	i
ABSTRACT	ii
INTRODUCTION	1
MATÉRIEL ET MÉTHODES	4
Échantillons de sol	4
Réactifs	6
Appareillage	6
Préparation des colonnes	8
Ajouts, percolation et devenir métabolique du mexacarbate marqué au ^{14}C dans les colonnes	10
Vitesse de dégradation du mexacarbate marqué au ^{14}C dans les sols (litière)	13
Analyse du sol	13
RÉSULTATS ET DISCUSSION	18
Mobilité et répartition du mexacarbate dans les colonnes	18
Devenir du mexacarbate dans les colonnes, en aérobiose et en anaérobiose	24
Dégradation du mexacarbate marqué au ^{14}C dans les échantillons de litière des limons sableux et argileux	32
Mécanismes de la dégradation du mexacarbate dans les sols forestiers	39
CONCLUSIONS	42
REMERCIEMENTS	44
OUVRAGES DE RÉFÉRENCE	45

INTRODUCTION

Le mexacarbate (N-méthylcarbamate de diméthylamino-4 diméthyl-3,5 phényle), insecticide polyvalent lancé sur le marché en 1961 par la compagnie Dow Chemical sous l'appellation commerciale de Zectran® (Worthing, 1974), pourrait servir en foresterie à cause des qualités suivantes: fort pouvoir insecticide (Prebble, 1975), faible rémanence (Spencer, 1973) et faibles répercussions sur la plupart des espèces non visées (Diamond et coll., 1972). Il est donc soumis à des essais sur le terrain dans l'est du Canada en vue de servir à la lutte à grande échelle contre la tordeuse des bourgeons de l'épinette (Choristoneura fumiferana, Clem.).

Avant de servir au Canada, un pesticide doit être homologué en vertu de la Loi sur les produits antiparasitaires, dont l'application relève d'Agriculture Canada. Aux termes de cette loi, un pesticide ne doit pas exercer d'effets négatifs significatifs sur la qualité de l'environnement ou sur la santé. Avant d'homologuer un produit pour usage forestier, il faut bien en connaître l'innocuité pour l'environnement, non seulement aux fins de l'homologation, mais aussi pour répondre aux inquiétudes des autorités provinciales et du public en ce qui concerne son emploi en aménagement forestier. La présente étude a pour objet de clarifier le comportement du mexacarbate dans les sols forestiers et d'aider à évaluer son innocuité dans le sol.

La rémanence et le devenir du mexacarbate chez les animaux, les plantes, les insectes, dans l'eau et les sédiments ont été étudiés et examinés en long et en large (Kuhr, 1970; Ryan et Knaak, 1971; Schlagbauer et Schlagbauer, 1972; Meikle, 1973; Kuhr et Dorough, 1976; Khan et coll., 1976). Kazano et coll. (1972) ont constaté que la rémanence et le métabolisme de la substance dans les sols agricoles subissaient l'influence du type de sol, tandis que Laskowski (1972) a fait état de l'accumulation de

produits de la déméthylation, de l'hydrolyse et de l'oxydation métaboliques du mexacarbate dans les sols. Meikle (1973) a posé diverses hypothèses concernant les mécanismes de sa dégradation dans les sols.

Contrairement à l'ensemble des sols agricoles, la plupart des sols forestiers du Canada sont des sols vierges, non altérés, riches en matières organiques et en organismes vivants. Leur profil pédologique varie selon la nature et l'ampleur de la décomposition microbienne et chimique qui s'y déroule (Armson, 1977). Dans ces matrices complexes, la mobilité, la rémanence et la dégradation du mexacarbate pourraient différer de celles qu'on observe dans les sols agricoles. La connaissance de ces phénomènes pourrait non seulement aider à utiliser de façon sûre et efficace la substance dans les forêts, mais aussi à apporter des données utiles à l'homologation.

Grâce à des études contrôlées en laboratoire, au moyen de colonnes renfermant des sols agricoles, on a pu obtenir des renseignements quantitatifs et dignes de confiance sur la mobilité, la rémanence et le devenir métabolique de différents pesticides (Weber, 1972; Lichtenstein et coll., 1972; Starr et Cunningham, 1975; Hamaker, 1975; Grover, 1977; Sharom et coll., 1980; Wild et Mazaheri, 1980; Bowman et Sans, 1982; Harvey Jr, 1983). Cependant, on ne possède aucune donnée sur le comportement du mexacarbate dans les sols forestiers. Nous avons donc entrepris la présente étude en nous fixant les objectifs suivants:

1. Faire éluer du mexacarbate marqué au ^{14}C dans des colonnes remplies à la main de sols forestiers enrichis, conformément à leur profil, afin d'y mesurer l'adsorption et la mobilité vers le bas.

2. Étudier la rémanence et le devenir métabolique du mexacarbate dans les profils pédologiques, en aérobiose et en anaérobiose (conditions humides).

3. Dresser le bilan de matières du pesticide pour connaître son devenir.

Le plan de l'étude s'est inspiré des lignes directrices proposées par l'Environmental Protection Agency (EPA) (1981). À cause des écarts inévitables de l'usage des pesticides en agriculture et en foresterie, le plan d'expériences a exigé certaines modifications pour se conformer aux besoins de la foresterie.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Échantillons de sol

Nous avons utilisé deux échantillons, un limon sableux et un limon argileux. Le premier provenait d'une forêt mélangée (deux fois plus de conifères que de feuillus) au nord de Sault Ste. Marie (84°05'47"O; 46°44'52"N), le second d'une forêt mélangée d'une composition presque semblable, à l'ouest de la ville (84°26'36"O; 46°30'39"N). Dans les deux stations, des tranchées de 4,0 m de longueur, de 0,6 m de largeur et de 1,6 m de profondeur ont été creusées pour mettre au jour le profil pédologique. Dans le tableau 1, nous donnons la profondeur moyenne des horizons, leur épaisseur et les symboles les désignant au Canada (Armson, 1977).

Tableau 1. Symboles pour profondeur et épaisseur moyennes des horizons des sols forestiers

Horizon	Symboles[a]	Limon sableux		Limon argileux	
		Profondeur à partir de la surface (cm)	Épaisseur (cm)	Profondeur à partir de la surface (cm)	Épaisseur (cm)
Litière ou horizon organique	O,L,H,F	0	5	0	3
Humus	A	6	15	4	20
Horizon minéral	B	21	45	24	45
Sol inaltéré	C	66	55	69	50

[a]Armson (1977).

Les échantillons ont été prélevés au début d'avril 1984, encore humides à cause du dégel. Chaque horizon a été prélevé séparément au moyen de pelles plates capables de bien trancher les couches exposées. Après élimination des cailloux, des brindilles, etc., chaque couche a été l'objet d'un prélèvement soigneux dans différentes parties de la tranchée, après quoi elle a été réunie aux autres de même nature, mise dans des sacs en plastique étiquetés, puis transportée au laboratoire en vue du traitement. Au laboratoire, chaque horizon, après élimination des graviers et des brindilles, a été haché dans un robot culinaire Hobart, tamisé sur mailles de 4 mm, bien mélangé et conservé dans des sacs en plastique étanches à 4 °C jusqu'au moment de l'emploi. Le degré d'humidité de chaque échantillon a été déterminé par dessiccation de deux sous-échantillons de 10 g à 105 °C pendant 16 h dans un four thermostaté (AOAC, 1955). Dans le tableau 2, nous donnons les caractéristiques et la composition des horizons étudiés.

Tableau 2. Caractéristiques et composition des horizons forestiers étudiés

Horizon	pH	Taux moyen d'humidité (%)	Matière organique (%)	Sable (%)	Limon (%)	Argile (%)
			Limon argileux			
Litière	4,20	35	15,3	43,9	42,3	13,8
Humus	4,18	27	6,3	39,0	48,8	12,2
Horizon minéral	4,48	22	2,8	62,7	28,7	8,6
Sol inaltéré	5,52	14	0,7	66,5	28,7	4,8
			Limon sableux			
Litière	4,36	28	7,0	52,5	35,0	12,5
Humus	5,41	19	3,7	57,7	30,0	12,3
Horizon minéral	4,86	17	0,9	29,4	54,6	16,0
Sol inaltéré	5,33	15	0,1	95,0	2,5	2,5

Réactifs

Le mexacarbate radioactif, marqué au ^{14}C en position 1 du cycle benzénique, a été fourni par l'Union Carbide Agricultural Products Company. Son activité spécifique était de 20,3 mCi/mmole. Sa pureté était de 99,5 %, la chromatographie sur couche mince ayant mis en évidence des traces d'impuretés non identifiables. La solution mère dans le méthanol, fraîche préparée, a été diluée conformément aux besoins de l'expérience. Toutes les solutions étalons ont été conservées à 1 °C dans des fioles jaugées, hermétiquement bouchées et enveloppées d'une feuille d'aluminium pour prévenir la photodégradation.

Les composés certifiés purs et non radioactifs (mexacarbate et ses produits possibles de dégradation énumérés dans le tableau 3) ont aussi été fournis par l'Union Carbide. Leur pureté était de près de 99 %, comme la chromatographie sur couche mince a permis de le montrer.

Tous les solvants organiques étaient soit de qualité convenant à l'analyse des pesticides, soit distillés dans le verre. Les réactifs minéraux étaient de qualité analytique et fournis par Fisher. Le Na_2SO_4 anhydre a été mis à chauffer durant la nuit à 260 °C, avant d'être utilisé. L'oxyde d'aluminium (état d'activité I) pour la chromatographie sur colonne a été fourni par Merck.

Appareillage

Un mélangeur universel Sorvall a servi à l'extraction du mexacarbate et de ses métabolites des échantillons de sol. L'appareil de chromatographie en phase gazeuse était un Hewlett-Packard HP 5710A NP-FID. L'appareil de chromatographie à haute

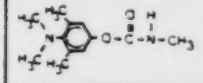
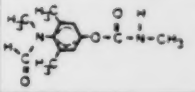
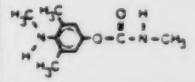
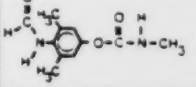
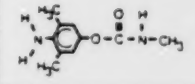
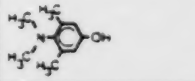
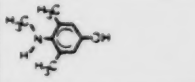
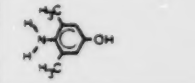
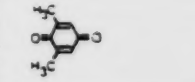
No	FORMULE DÉVELOPPÉE	NOMENCLATURE (CONFORME À L'UICPA)	ABR.
1		N-méthylcarbamate de diméthylamino-4 diméthyl-3, 5 phényle	M
2		N-méthylcarbamate de méthylformamido-4 diméthyl-3, 5 phényle	MFM
3		N-méthylcarbamate de méthylamino-4 diméthyl-3, 5 phényle	MAM
4		N-méthylcarbamate de formamido-4 diméthyl-3, 5 phényle	FAM
5		N-méthylcarbamate d'amino-4 diméthyl-3,5 phényle	AM
6		diméthylamino-4 diméthyl-3, 5 phénol	DMAX
7		méthylamino-4 diméthyl-3, 5 phénol	MAX
8		amino-4 diméthyl-3,5 phénol	AX
9		diméthyl-3,5 paraquinone	DMPQ

Tableau 3. Le mexacarbate et certains de ses matabolites communs.

performance en phase inversée liquide était un Hewlett-Packard 1084B doté d'un détecteur UV (λ = 190-600 nm), d'un micro-ordinateur et d'un intégrateur électronique (HP 79850B). La chromatographie sur couche mince s'est faite au moyen d'un mélange d'éther éthylique, d'hexane et d'éthanol dans les proportions volumiques suivantes: 77/20/3. Les plaques étaient de gel de silice préenduites et à haute performance comportant un indicateur fluorescent à 254 nm (HP-7011-4, 10 cm x 10; 200 μm d'épaisseur), fournies par J.T. Baker (n° de cat. C5451-162) et utilisées selon la

technique décrite par Sundaram et coll. (1980). Le dosage du radiocarbone dans les fractions des sols solubles en milieu organique et aqueux s'est fait au moyen d'un compteur Beckman LS9000 à scintillations en milieu liquide comportant un dispositif d'étalonnage externe automatique intégré afin de déterminer l'efficacité du comptage. Les résidus totaux et non extractibles des sols ont été calcinés, préalablement au comptage à scintillations, dans un dispositif d'oxydation modèle 306 d'United Technologies Packard. Les taches radioactives ont été décelées par autoradiographie, selon le procédé suivant: les plaques de chromatographie sur couche mince développées sont placées sous un film sensible aux rayons X (Kodak X-Omat AR Film: XAR-2; de 8 po sur 10) pendant plusieurs heures à -20 °C, selon la radioactivité. Les taches sont ensuite râclées du support de verre et soumises à une extraction par solvants en vue du comptage à scintillations.

Préparation des colonnes

Pour étudier la descente du mexacarbate et son devenir en aérobiose et en anaérobiose dans les profils de sols forestiers, nous avons suivi la méthode décrite par Weber (1972) pour reproduire les conditions réelles.

Des colonnes de 50 cm de longueur ont été découpées dans des tubes de chlorure de polyvinyle (PVC) de 5,6 cm (d.i.) à paroi de 0,5 cm d'épaisseur. Le profil restitué du sol, reconstitué à la main, mesurait 30 cm de hauteur. La partie libre de la colonne a servi de réservoir d'eau pour l'ennoyage de la colonne. Chaque colonne était revêtue à l'intérieur d'une couche protectrice de Cole-Parmer, constituée d'une pellicule de téflon FEP sur support de vinyle destinée à empêcher l'adsorption du mexacarbate et de ses produits de dégradation sur le PVC de la colonne. Le bas de la colonne était pourvu d'une crépine (à ouvertures de 2 mm) supportant un tampon mince de laine de verre (figure 1).

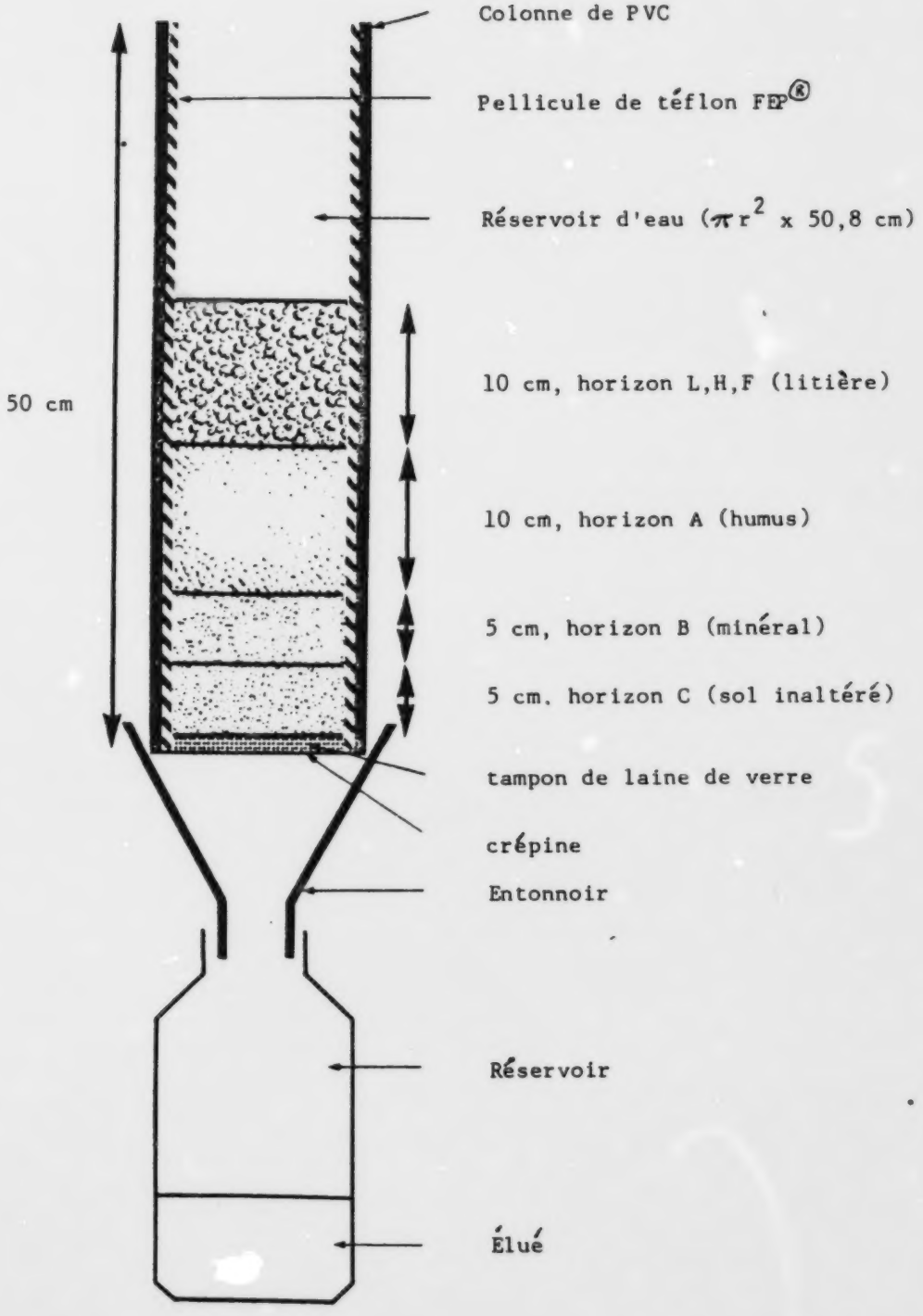


Figure 1. Colonne utilisée pour l'étude de la percolation.

Dans chaque colonne, les horizons ont été réglés aux épaisseurs suivantes, compte tenu de l'épaisseur de chaque horizon dans le sol naturel.

Horizon	Épaisseur (cm)	Masse de sol requise (g)	
		Limon sableux	Limon argileux
Litière (O, L, H, F)	10	200	250
Humus (A)	10	230	230
Horizon minéral (B)	5	138	138
Sol inaltéré (C)	5	154	154

Avant le remplissage des colonnes, nous avons laissé dégeler les échantillons. Chaque colonne était maintenue verticalement sur un Thermolyne Maximix®. Nous avons commencé par verser à la cuillère l'échantillon de l'horizon C en quantités petites mais égales. Après chaque ajout, la colonne était remuée mécaniquement pour assurer un tassage uniforme des particules. Nous avons ensuite légèrement tassé la couche de sol au moyen d'un piston de caoutchouc pour uniformiser le remplissage et éviter le renardage qui provoquerait l'écoulement en masse du liquide dans la colonne. L'opération a été répétée jusqu'au remplissage des quatre couches. Toutes les autres colonnes ont été emplies de même.

Ajouts, percolation et devenir métabolique du mexacarbate marqué au ^{14}C dans les colonnes

Nous avons étudié la mobilité du mexacarbate dans les colonnes (de limon sableux et de limon argileux) et son devenir dans des conditions aérobies (sèches) et anaérobies (humides), en double, dans la gamme suivante des concentrations de mexacarbate marqué au ^{14}C.

1. Mobilité dans les colonnes:

a) Témoin
b) 5 µg
c) 15 µg
d) 25 µg
e) 40 µg
f) 57 µg
g) 227 µg
h) 454 µg

2. Devenir métabolique:

a) Témoin
b) 57 µg
c) 115 µg
d) 227 µg
e) 454 µg
f) 908 µg

La colonne h) renfermant 454 µg de mexacarbate a servi à étudier le devenir métabolique de ce dernier après la percolation.

Nous avons rangé les colonnes dans une enceinte thermostatée à 15 °C et d'humidité relative (HR) de 80 %, sous photopériode de 16 h, assurée par éclairage artificiel (lampes à décharge à plusieurs vapeurs de 400 W) simulant la lumière du jour. Une journée avant l'ajout du mexacarbate, nous avons ennoyé chaque colonne avec

1,251 L d'eau distillée pour assurer une humidité constante et éliminer les poches d'air qui pouvaient y être piégées. Le lendemain, nous avons soigneusement ajouté de la solution étalon de mexacarbate dans le méthanol, selon les quantités énumérées ci-dessus, au moyen d'une pipette graduée de 1,0 mL, en prenant soin de couvrir le plus possible toute la surface de chaque colonne. Nous avons laissé l'équilibre s'établir entre le mexacarbate et le sol, pendant 8 h, puis nous avons réalisé une percolation avec 1,251 L d'eau distillée. Nous avons suivi les lignes directrices de l'EPA en utilisant le volume d'eau correspondant à 50,8 cm fois la section de la colonne (50,8 cm x 3,14 x $(2,8\ cm)^2$ = 1,251 L). La durée totale de la percolation a varié selon le type de sol. En moyenne, elle a été de 13 h dans le cas du limon sableux et de 19 h dans celui du limon argileux. À cause du foisonnement des colloïdes du sol (Graham, 1964; Haque, 1975), l'infiltration de l'eau s'est faite lentement. Les percolats ont été recueillis dans des bouteilles de téflon et conservés au congélateur avant extraction et analyse. Les colonnes ont été obturées avec une feuille d'aluminium et conservées à -20 °C jusqu'à l'analyse. Les colonnes destinées à l'étude du devenir métabolique en aérobiose ont été gardées telles quelles durant 30 jours dans les enceintes à ambiance contrôlée. Un groupe, constitué des doubles de chaque concentration de chaque type de sols, a été enveloppé dans l'aluminium, puis congelé. L'autre groupe a été laissé tel quel pendant encore 15 j afin de le comparer au groupe conservé en anaérobiose. Après 30 j, les colonnes destinées à l'étude des conditions anaérobies ont été ennoyées chaque jour avec 49,2 mL d'eau pendant 15 j, conformément aux lignes directrices de l'EPA. Le volume d'eau utilisé durant cette période égalait le volume de la colonne (739 cm^3). À la fin des manipulations, les élués et les colonnes ont été congelés jusqu'à l'analyse.

Vitesse de dégradation du mexacarbate marqué au ^{14}C dans les sols (litière)

Au moyen du simple montage de Goswami et Koch (1976) (figure 2), nous avons étudié, en aérobiose, la vitesse de volatilisation et de dégagement du $^{14}CO_2$ de la substance ajoutée aux horizons de litière passés ou non en autoclave, afin de dresser un bilan de masse à la fin de l'étude. Il s'agissait d'expliquer dans l'ensemble quel était le devenir de la substance, y compris l'activité microbienne dans le sol.

Des sous-échantillons de 30 g de litière (limons sableux et argileux) ont été enrichis avec 30 µg d'une solution de mexacarbate marqué dans le méthanol. Après évaporation du solvant, le sol a été bien mêlé pour répartir également la substance. L'appareillage a été gardé dans la même enceinte, après que nous eûmes couvert d'une feuille d'aluminium les parois de la fiole conique qui renfermait la couche de sol afin d'empêcher toute photodégradation. Le $^{14}CO_2$ qui s'est dégagé a été absorbé dans des fioles contenant du Carbo-Sorb® (United Technologies Packard) à des intervalles de temps atteignant 45 jours par purge du montage au moyen d'air (100 mL/min) d'une durée de 10 min chaque fois et comptage de l'activité. Durant toute l'étude, nous avons maintenu l'humidité du sol au même taux que celui de la litière dans les colonnes. À la fin de l'étude du phénomène de dégradation, nous avons séparé et analysé les résidus subsistant dans les fioles coniques.

Analyse du sol

Au moment de l'analyse, nous avons laissé dégeler chaque colonne de sol utilisée dans l'étude de percolation ou de métabolisation, puis nous l'avons découpée longitudinalement. Nous avons séparé chaque horizon que nous avons transvasé dans des mortiers et que nous avons bien mélangé. Pour déterminer l'humidité, nous nous sommes

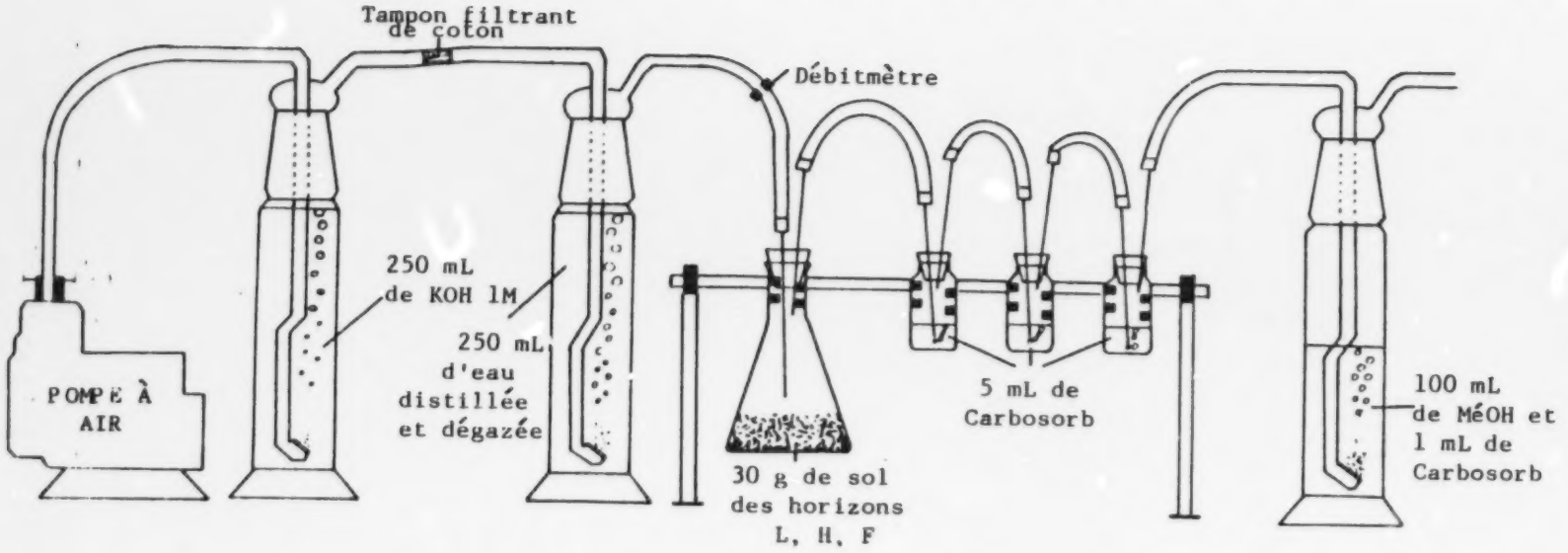


Figure 2. Montage utilisé pour l'absorption du $^{14}CO_2$ dégagé par la dégradation du mexacarbate marqué au ^{14}C dans le sol.

servis de doubles portions aliquotes de 10 g. Pour l'extraction, au cours de laquelle nous avons successivement utilisé de l'eau, du dichlorométhane, du HCl (0,1 M) en solution dans un mélange d'eau et de méthanol et du NaOH de même titre dans le même mélange, comme nous le décrivons dans l'organigramme du tableau 4, nous nous sommes servis de portions aliquotes de 50 g. Nous avons fait calciner les sols dans l'appareil Packard Oxidizer et soumis les échantillons à un comptage à scintillations pour séparer le carbone en fractions libres (L), faiblement liées (F) et fortement liées (FL). Toutes les manipulations ont été faites en double. Les échantillons de sol enrichi en mexacarbate marqué, qui ont servi à déterminer la vitesse de dégagement du $^{14}CO_2$, ont aussi été analysés de même à la fin de l'expérience.

Nous avons concentré et analysé les extraits organiques par chromatographie sur couche mince, selon la technique décrite par Sundaram et coll. (1980), afin de séparer et d'identifier la substance mère et ses métabolites. Les substances certifiées pures ont servi d'étalons, et les valeurs de R, pour le montage utilisé, sont données dans le tableau 5. La radioactivité a été localisée par râclage puis transvasage du gel de silice dans des fioles spéciales pour comptage au moyen d'un scintillateur universel Insta-Gel (United Technologies Packard). Des portions aliquotes des phases aqueuses (tableau 4) ont été soumises de même à un comptage de la radioactivité au moyen du même scintillateur. Nous n'avons pas tenté de caractériser la radioactivité des composés hydrosolubles sauf en ce qui concerne la chromatographie sur couche mince des extraits aqueux au moyen de CHCl. Nous avons déterminé la radioactivité dans la fraction non extractible et fortement liée (tableau 4) des divers horizons après calcination de portions aliquotes de 0,30 g des résidus de sol dans le Packard Oxidizer, absorption du $^{14}CO_2$ sur Carbo-Sorb® et comptage de scintillations en milieu liquide.

Tableau 4. Étapes de la séparation des métabolites du mexacarbate dans le sol

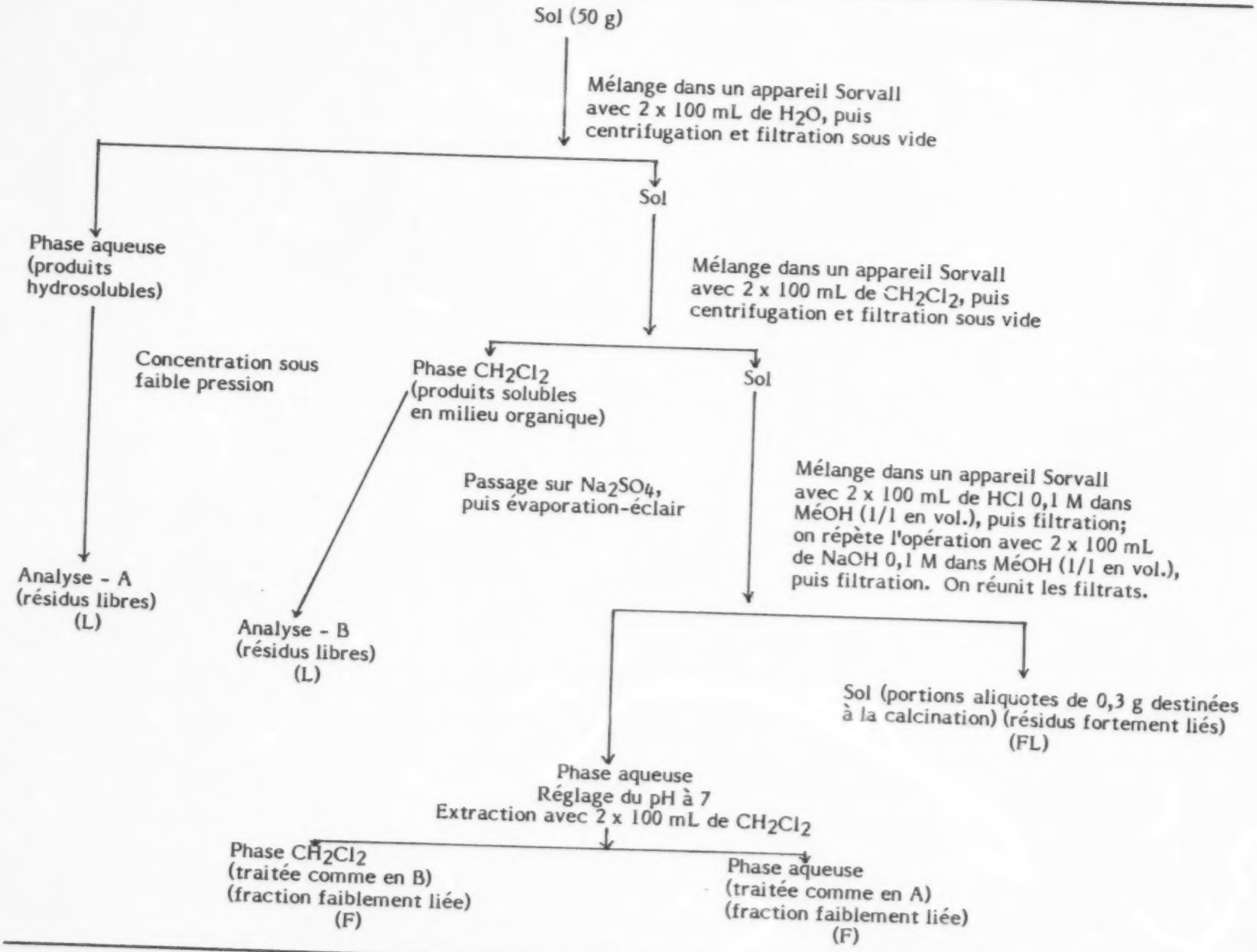


Tableau 5. R_f des composés certifiés purs en chromatographie sur couche mince

Nomenclature (conforme à l'UICPA)	Abr.	R (éther/hexane/éthanol - 77/20/3 % en vol.)
N-méthylcarbamate de diméthylamino-4 diméthyl-3, 5 phényle	M	0,65
N-méthylcarbamate de méthylformamido-4 diméthyl-3, 5 phényle	MFM	0,26
N-méthylcarbamate de méthylamino-4 diméthyl-3, 5 phényle	MAM	0,36
N-méthylcarbamate de formamido-4 diméthyl-3, 5 phényle	FAM	0,12
N-méthylcarbamate d'amino-4 diméthyl-3, 5 phényle	AM	0,31
Diméthylamino-4 diméthyl-3, 5 phénol	DMAX	0,78
Méthylamino-4 diméthyl-3, 5 phénol	MAX	0,39
Amino-4 diméthyl-3, 5 phénol	AX	0,40
Diméthyl-3, 5 paraquinone	DMPQ	0,80

Aux fortes doses de mexacarbate, nous avons examiné cette substance et ses métabolites possibles par chromatographie en phase gazeuse et chromatographie à haute performance en phase liquide; cependant, dans la plupart des cas, les composés s'y sont révélés réfractaires. Grâce à une purification sur microcolonne (pipette Pasteur de 10 cm x 0,8 cm, d.i.) où Al_2O_3 servait d'adsorbant et l'acétate d'éthyle (10 mL) d'éluant, nous avons pu réduire au minimum l'étalement des points et les sources de gêne en chromatographie sur couche mince.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Mobilité et répartition du mexacarbate dans les colonnes

Dans les tableaux 6 et 7 figurent les valeurs de la mobilité et de la répartition du mexacarbate et de ses produits de dégradation dans les colonnes de limon sableux et de limon argileux, aux doses de 5 à 454 µg. Les résultats s'expriment en tant que pourcentage de la radioactivité retrouvée dans chaque horizon d'après le poids anhydre de sol (AOAC, 1955). Dans le compteur à scintillations, le seuil de détection s'est révélé être d'environ 200 désintégrations à la minute, c'est-à-dire le double du bruit de fond pour 1 g de sol sec. Tous les échantillons ont été soumis à un comptage d'au moins 10 min. Le seuil de détection pour l'ensemble de la manipulation a été calculé au moyen du facteur de conversion de $0,2 \times 10^6$ d $min^{-1} \cdot g^{-1}$ de substance marquée et trouvé égal à 0,001 µg ou 1 ng de substance ajoutée par gramme de sol anhydre.

Les résultats présentés dans les tableaux 6 et 7 sont la moyenne obtenue dans deux colonnes à chaque concentration, l'écart-type étant inférieur à 10 % de la moyenne. Ils montrent que, jusqu'à 25 µg de substance ajoutée, la plupart des fractions marquées ne descendent habituellement pas sous la couche de litière de 10 cm. À 227 µg, la radioactivité atteint les horizons humique et minéral du limon sableux, mais uniquement l'horizon humique du limon argileux. À 454 µg, elle descend davantage et dépasse le quatrième horizon. Les percolats des limons sableux et argileux contiennent respectivement 10,41 et 5,83 % de la radioactivité, ce qui signifie que l'adsorption de la substance sur les constituants lipophiles de la matrice du sol est plus forte dans le limon argileux que dans le limon sableux (Swanson et coll., 1954; Geissbuhler, 1969; Helling, 1971; Farmer et Aochi, 1974; Weed et Weber, 1974). Il s'ensuit que la vitesse de libération et la vitesse de descente de la substance dans le limon argileux sont également

Tableau 6. Mobilité et répartition du mexacarbate dans les colonnes de limon sableux

Dose de mexacarbate marqué au ^{14}C[b] (µg)	Pourcentage de répartition et de récupération de la radioactivité[a]													
	Horizon													
	Litière			Humus			Horizon minéral			Sol inaltéré				
	L[c]	F[c]	FL[c]	L	F	FL	L	F	FL	L	F	FL	Percolat	Total
5	35,48	4,10	40,38	ND[d]	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	79,96
15	36,71	5,27	41,01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	82,99
25	37,98	4,51	36,96	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	79,45
40	41,38	6,48	40,73	0,11	ND	0,24	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	88,94
57	36,53	5,95	35,06	3,42	2,08	3,26	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	86,30
227	36,44	4,29	30,61	6,23	2,86	5,13	1,54	0,09	1,18	ND	ND	ND	ND	88,37
454	31,72	4,66	27,62	4,71	1,13	5,24	0,70	0,14	0,99	0,19	0,04	0,44	10,41	87,99
Moyenne	36,61	5,04	36,05											84,86

[a]La radioactivité (dés./min) ajoutée au sol anhydre est posée égale à 100 %. Les valeurs données représentent la moyenne d'une double détermination, l'écart-type de part et d'autre de la moyenne étant inférieur à 10 % de cette dernière.

[b]1 µg = 0,2 x 10^6 désintégrations à la minute.

[c]Les symboles L, F et FL désignent les résidus libres, faiblement liés et fortement liés dans le sol.

[d]ND: non décelable; le seuil de détection est la radioactivité correspondant à 0,001 µg, ou 1 ng, des substances marquées, ajoutées par gramme de sol anhydre.

Tableau 7. Mobilité et répartition du mexacarbate dans les colonnes de limon argileux

Dose de mexacarbate marqué au ^{14}C[b] (µg)	Pourcentage de répartition et de récupération de la radioactivité[a]													
	Horizon													
	Litière			Humus			Horizon minéral			Sol inaltéré				
	L[c]	F[c]	FL[c]	L	F	FL	L	F	FL	L	F	FL	Percolat	Total
5	34,34	11,16	42,91	ND[d]	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	88,41
15	34,40	11,38	45,51	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	91,29
25	35,01	11,73	47,70	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	94,44
40	33,28	10,47	46,28	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	90,03
57	33,22	11,48	47,73	0,11	0,14	0,52	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	93,20
227	30,63	9,73	44,79	2,01	0,88	4,13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	92,17
454	30,11	7,86	41,41	2,13	0,79	4,23	0,27	0,43	0,71	0,11	0,32	0,46	5,83	93,66
Moyenne	33,00	10,54	45,19											91,89

[a] La radioactivité (dés./min) ajoutée au sol anhydre est posée égale à 100 %. Les valeurs données représentent la moyenne d'une double détermination, l'écart-type de part et d'autre de la moyenne étant inférieur à 10 % de cette dernière.

[b] 1 µg = 0,2 x 10^6 désintégrations à la minute.

[c] Les symboles L, F et FL désignent les résidus libres, faiblement liés et fortement liés dans le sol.

[d] ND: non décelable; le seuil de détection est la radioactivité correspondant à 0,001 µg, ou 1 ng, des substances marquées, ajoutées par gramme de sol anhydre.

faibles. Hamaker et coll. (1966) ont mis en évidence une relation inversement qualitative entre l'adsorption et la percolation.

En général, les résidus libres, solubles en milieu organique et dans l'eau, se trouvaient en proportion un peu plus élevée dans la litière du limon sableux (36,61 %) que dans celle du limon argileux (33, %). D'autre part, les résidus faiblement liés (extractibles par HCl/CH_3OH et par NaOH/CH_3OH) et fortement liés se trouvaient en proportion plus élevée dans la litière du limon argileux (10,54 et 45,19 %, respectivement) que dans le limon sableux (5,04 et 36,05 %, respectivement). Une tendance semblable a aussi été observée en ce qui concerne la radioactivité des percolats. L'adsorption semble plus faible dans le limon sableux que dans le limon argileux (Geissbuhler, 1969). On sait (Edwards, 1972) que les limons argileux ont une surface de contact interne plus grande que les sols sableux, ce qui pourrait expliquer leur pouvoir de rétention supérieur. Plusieurs chercheurs (Hill et coll., 1955; Eshel et Warren, 1967; Gray et Weierich, 1968) ont aussi mis en évidence la relation négative entre l'adsorption et le transport des matières organiques par l'eau au travers du sol.

Dans le tableau 8 sont énumérés les composés radioactifs identifiés grâce à la chromatographie sur couche mince dans les fractions réunies de matières solubles en milieu organique et dans l'eau (résidus libres) et les fractions faiblement liées de la litière des deux types de sol à la dose de 454 g ainsi que dans les percolats. Même si la nature générale des fragments formés était la même dans les deux types de litière et les percolats, dans le détail et en quantité, ils différaient. Ainsi, dans la litière et le percolat du limon sableux, on a trouvé davantage de composés hydroxylés et polaires que dans ceux du limon argileux. Le comptage par scintillateur liquide des carbamates élués sur couche mince (tableau 8) des deux types de litière a révélé des concentrations décelables de carbamates intacts.

Tableau 8. Valeurs moyennes correspondant au radiocarbone extractible de la litière du limon sableux et du limon argileux ainsi que des percolats des colonnes enrichies avec 454 µg de mexacarbate marqué au ^{14}C

	Limon sableux		Limon argileux	
Fraction	Composés et leur R_f	Radioactivité isolée par chromatographie sur couche mince[a] (%)	Composés et leur R_f	Radioactivité isolée par chromatographie sur couche mince[b] (%)
Libre et faiblement lié	Carbamates: MFM (0,26), MAM (0,36), AM (0,31) et M (0,65)	18	Carbamates: MFM (0,26), MAM (0,36), AM (0,31) et M (0,65)	24
	Phénols: AX (0,40) et DMAX (0,78)	7	Phénols: AX (0,40) et DMAX (0,78)	6
	Autres: N1[c] (0,10), N2 (0,48), N3 (0,55) et N4 (0,81)	10	Autres: N1 (0,10), N2 (0,48), N3 (0,55), N4 (0,81) et N5 (0,86)	7
Percolat	Carbamates: MFM (0,26)	1	Carbamates: MFM (0,26), MAM (0,36) et AM (0,31)	1
	Phénols: AX (0,40) et DMAX (0,78)	4	Phénols: AX (0,40) et DMAX (0,78)	1
	Autres: N1 (0,10), N2 (0,48) et N4 (0,81)	5	Autres: N1 (0,10), N2 (0,48) et N3 (0,55)	3

[a]Moyenne de la radioactivité donnée dans le tableau 6.

[b]Moyenne de la radioactivité donnée dans le tableau 7.

[c]N: fractions 1, 2, 3, etc., non identifiables.

Les chiffres du tableau 8 montrent que le mécanisme de la dégradation du mexacarbate dans le limon sableux et le limon argileux est à peu près le même lorsque l'ennoyage de ces sols se fait dans des conditions expérimentales semblables.

La radioanalyse des colonnes (tableaux 6 et 7) montre clairement que le mexacarbate et ses métabolites sont fortement liés à la litière, probablement par plusieurs types de liaison sol-insecticide (mexacarbate) (Harris, 1966; Hamaker et Thompson, 1972; Green, 1974; Stevenson, 1982) et descendent à peine au-delà des 30 cm de hauteur de la colonne à moins que celle-ci ne soit enrichie d'une très forte dose d'insecticide (454 µg), ce qui provoque une descente en masse. La solubilité du mexacarbate dans l'eau n'est que d'environ 100×10^{-6} à 25 °C (Marquardt, 1964), et sa faible percolation est attribuable à sa forte adsorption sur la matrice du sol. Cela concorde avec les observations de Bailey et White (1964) qui ont constaté une relation négative entre la percolation et la solubilité dans l'eau. Les percolats contenaient un plus fort pourcentage de composés phénoliques et non identifiables, des métabolites, que de la substance mère. À la lumière de ces résultats, il est très peu probable que le mexacarbate soit entraîné profondément dans le sol par l'eau qui y percole.

Au cours d'un récent essai de pulvérisation aérienne réalisé au Nouveau-Brunswick au moyen d'une préparation aqueuse de mexacarbate à la dose opérationnelle de 70 g de matière active à l'hectare, le dépôt maximal sur le sol forestier n'a été que de 9,4 % (Sundaram et Nott, 1985). Ce dépôt correspondrait à seulement 1,6 µg, au maximum, de mexacarbate sur la surface supérieure (24,64 cm^2) de la colonne de sol. Cependant, le dépôt maximal de la préparation huileuse était de 14,7 %, ce qui se traduirait par la présence de 2,5 µg à la surface supérieure de la colonne de sol. Or, nous avons démontré qu'à ces doses, la matière chimique ne descendrait pas au-delà de la litière. En étant le plus pessimiste, même si la totalité des matières pulvérisées atteignait le sol forestier,

on n'y retrouverait que 17,25 µg, ce qui reste trop faible pour descendre au-delà de la litière. Si l'on ajoute à cette descente négligeable la dégradation rapide du groupement carbamate, il est peu probable que la substance constitue une menace pour les formes de vie non visées du milieu aquatique et du sol.

Devenir du mexacarbate dans les colonnes, en aérobiose et en anaérobiose

Dans les tableaux 9 à 12, nous donnons la répartition de la radioactivité dans les deux types de colonnes auxquelles on a ajouté 57 à 908 µg de mexacarbate marqué au ^{14}C et qu'on a conservées dans des conditions aérobies et anaérobies. En aérobiose, on ne trouve de radioactivité que dans la litière (tableaux 9 et 10), tandis qu'en anaérobiose, la radioactivité descend jusque dans l'humus et se retrouve dans les percolats (tableaux 11 et 12) des deux types de sol. Les chiffres montrent généralement que la concentration de mexacarbate n'influe pas sur les quantités relatives de résidus libres et liés qui sont formés. Des observations semblables ont été faites par d'autres chercheurs (Fleming et Maines, 1954; Gallaher et Evans, 1961) avec les organochlorés. La plus grande partie de la radioactivité a été décelée dans les résidus liés, présents dans la litière des deux types de sol, tant en aérobiose qu'en anaérobiose. Dans les horizons minéraux et inaltérés, on ne décèle aucune activité, ce qui montre que le mexacarbate et ses métabolites ont plus d'affinité pour les surfaces organiques que minérales (Scott et Weber, 1967).

Dans les limons sableux et argileux, la radioactivité diminue appréciablement avec le temps, à cause de la dégradation du mexacarbate marqué au ^{14}C. Plus la substance reste longtemps dans la colonne, plus la radioactivité des résidus libres, faiblement liés et fortement liés est faible (tableaux 9 et 10), ce qui porte à croire que les produits de dégradation ont peu de probabilité de s'accumuler dans les sols. En aérobiose, les

Tableau 9. Devenir et répartition du mexacarbate dans le limon sableux, après 30 et 45 jours d'incubation en aérobiose

Dose de mexacarbate marqué au ^{14}C[b] (µg)	Pourcentage de répartition et taux de radioactivité retrouvée[a]												
	Horizon												
	Litière			Humus			Horizon minéral			Sol inaltéré			
	L	F	FL	L	F	FL	L	F	FL	L	F	FL	Total
57	10[c] (8)[c]	15 (12)	38 (36)	ND[d]	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	63 (56)
115	15 (13)	23 (18)	37 (34)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	75 (65)
227	11 (9)	17 (14)	36 (33)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	64 (56)
454	16 (15)	15 (13)	35 (29)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	66 (57)
908	15 (14)	19 (15)	34 (29)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	68 (58)
Moyenne	13 (12)	18 (14)	36 (32)										67 (58)

[a] La radioactivité (dés./min) ajoutée au sol anhydre est posée égale à 100 %. Les valeurs données représentent la moyenne d'une double détermination, l'écart-type de part et d'autre de la moyenne étant inférieur à 10 % de cette dernière.

[b] 1 µg = 0,2 x 10^6 désintégrations à la minute.

[c] Les valeurs qui ne sont pas entre parenthèses se rapportent à 30 jours d'incubation; les autres, à 45 j.

[d] ND: non décelable; le seuil de détection est la radioactivité correspondant à 0,001 µg, ou 1 ng, des substances marquées, ajoutées par gramme de sol anhydre.

Tableau 10. Devenir et répartition du mexacarbate dans le limon argileux, après 30 et 45 jours d'incubation en aérobiose

Dose de mexacarbate marqué au ^{14}C[b] (µg)	Pourcentage de répartition et taux de radioactivité retrouvée[a]												
	Horizon												
	Litière			Humus			Horizon minéral			Sol inaltéré			
	L	F	FL	L	F	FL	L	F	FL	L	F	FL	Total
57	11[c] (9)[c]	14 (12)	44 (42)	ND[d]	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	69 (63)
115	12 (10)	16 (14)	48 (45)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	76 (69)
227	11 (9)	12 (10)	46 (43)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	69 (62)
454	8 (6)	15 (13)	51 (48)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	74 (67)
908	11 (9)	15 (13)	47 (46)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	73 (68)
Moyenne	11 (9)	14 (12)	47 (45)										72 (66)

[a] La radioactivité (dés./min) ajoutée au sol anhydre est posée égale à 100 %. Les valeurs données représentent la moyenne d'une double détermination, l'écart-type de part et d'autre de la moyenne étant inférieur à 10 % de cette dernière.

[b] 1 µg = $0,2 \times 10^6$ désintégrations à la minute.

[c] Les valeurs qui ne sont pas entre parenthèses se rapportent à 30 jours d'incubation; les autres, à 45 j.

[d] ND: non décelable; le seuil de détection est la radioactivité correspondant à 0,001 µg, ou 1 ng, des substances marquées, ajoutées par gramme de sol anhydre.

Tableau 11. Devenir et répartition du mexacarbate dans le limon sableux après 15 jours d'aérobiose, puis 30 jours d'incubation aérobie

Dose de mexacarbate marqué au ^{14}C[b] (µg)	Pourcentage de répartition et de récupération de la radioactivité[a]													
	Horizon													
	Litière			Humus			Horizon minéral			Sol inaltéré				
	L[c]	F[c]	FL[c]	L	F	FL	L	F	FL	L	F	FL	Percolat	Total
57	5	4	21	1	1	1	ND[d]	ND	ND	ND	ND	ND	2	35
115	4	6	19	1	2	1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1	34
227	4	6	20	1	3	2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1	37
454	6	7	19	1	2	2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2	39
908	4	4	17	1	3	2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2	33
Moyenne	5	5	19	1	2	2							2	36

[a] La radioactivité (dés./min) ajoutée au sol anhydre est posée égale à 100 %. Les valeurs données représentent la moyenne d'une double détermination, l'écart-type de part et d'autre de la moyenne étant inférieur à 10 % de cette dernière.

[b] 1 µg = 0,2 x 10^6 désintégrations à la minute.

[c] Les symboles L, F et FL désignent les résidus libres, faiblement liés et fortement liés dans le sol.

[d] ND: non décelable; le seuil de détection est la radioactivité correspondant à 0,001 µg, ou 1 ng, des substances marquées, ajoutées par gramme de sol anhydre.

Tableau 12. Devenir et répartition du mexacarbate dans le limon argileux après 15 jours d'aérobiose, puis 30 jours d'incubation aérobie

Dose de mexacarbate marqué au ^{14}C[b] (µg)	Pourcentage de répartition et de récupération de la radioactivité[a]													
	Horizon													
	Litière			Humus			Horizon minéral			Sol inaltéré				
	L[c]	F[c]	FL[c]	L	F	FL	L	F	FL	L	F	FL	Percolat	Total
57	2	6	25	1	2	4	ND[d]	ND	ND	ND	ND	ND	2	42
115	3	6	27	1	2	6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1	46
227	2	4	24	1	2	3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	3	39
454	4	6	25	1	3	3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2	44
908	3	5	24	2	3	3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	3	43
Moyenne	3	5	25	1	2	4							2	43

[a] La radioactivité (dés./min) ajoutée au sol anhydre est posée égale à 100 %. Les valeurs données représentent la moyenne d'une double détermination, l'écart-type de part et d'autre de la moyenne étant inférieur à 10 % de cette dernière.

[b] 1 µg = $0,2 \times 10^6$ désintégrations à la minute.

[c] Les symboles L, F et FL désignent les résidus libres, faiblement liés et fortement liés dans le sol.

[d] ND: non décelable; le seuil de détection est la radioactivité correspondant à 0,001 µg, ou 1 ng, des substances marquées, ajoutées par gramme de sol anhydre.

pourcentages moyens de la radioactivité des résidus libres, faiblement liés et fortement liés dans les limons sableux, après 30 et 45 jours étaient respectivement de 13 et de 12, de 18 et de 14 et de 36 et de 32. Dans le limon argileux, ils étaient de 11 et de 9, de 14 et de 12 et de 47 et de 45, ce qui donne une idée de l'ampleur de la dégradation et montre que la quantité de résidus libres et liés varie selon le type de sol (Edwards, 1972; Adams Jr, 1973). La perte de radioactivité était habituellement inférieure en conditions aérobies qu'en conditions anaérobies, ce qui signifie que la dégradation du mexacarbate était beaucoup moindre dans les sols secs que dans les sols humides (Harris, 1964 et 1972). La dégradation a aussi été moindre dans le limon argileux, et le pourcentage de résidus totaux y était généralement plus élevé (72 et 66) que dans le limon sableux (67 et 58), après les deux périodes d'étude (tableaux 9 et 10). Une évolution semblable s'observe dans les conditions anaérobies, mais la vitesse de dégradation était habituellement supérieure dans les deux types de sol, et, par conséquent, l'activité totale moyenne mise en évidence après 45 j, dans les limons sableux et argileux, y compris les percolats, était de 36 et de 43 % (tableaux 11 et 12) res pectivement, comparativement à l'activité de 58 et de 66 % en aérobiose (tableaux 9 et 10). La comparaison des résidus liés dans la litière du limon sableux, à intervalles de 30 et de 45 j et en anaérobiose, montre une légère diminution, de 36 à 32 %, tandis que dans la litière du limon argileux soumise à des conditions semblables, la baisse est insignifiante, c'est-à-dire de 47 à 45 %. De même, en anaérobiose, le pourcentage de résidus liés dans la litière des limons sableux et argileux était respectivement de 19 et de 25 (tableaux 11 et 12). Ces chiffres montrent que la matrice de la litière du limon argileux a tendance à former des résidus plus solidement liés que la litière du limon sableux (Swanson et coll., 1954; Helling, 1971; Farmer et Aochi, 1974; Weed et Weber, 1974).

Dans les deux types de sol, l'activité moyenne des percolats n'était que d'environ 2 % de la dose ajoutée aux sols (tableaux 11 et 12) et a mis en évidence la présence de

petites quantités de métabolites polaires hydrosolubles. Nous avons tenté d'identifier les produits radioactifs de décomposition qui sont solubles dans l'eau et dans les solvants organiques et qui sont présents dans la litière des deux types de sol, par chromatographie sur couche mince puis autoradiographie et comptage à scintillations des râclures des élués sur gel de silice. L'élongation et l'élargissement des taches ont gêné la chromatographie sur couche mince, même après séparation par solvants et purification des élués sur colonne d'AlO. Le taux de produits de dégradation trouvés dans la litière des limons sableux et argileux soumis à l'aérobiose était supérieur à celui des produits des mêmes sols, mais soumis à l'anaérobiose (tableau 13), peut-être à cause de phénomènes de dégradation et de dispersion. Certaines des taches étaient impossibles à identifier à cause de recouvrements, mais en général les carbamates se sont raréfiés avec le temps, de sorte qu'après 15 j d'anaérobiose, aucun n'a été mis en évidence (tableau 13). Des taches se sont sporadiquement superposées (R_f de 0,81 et de 0,80) dans les sols soumis à des conditions aérobies. La tache dont le R_f était de 0,80 correspondait à la DMPQ, à fonction quinone (tableaux 3 et 13), mais celle dont le R_f était de 0,81 n'a pas été identifiée, même si elle peut correspondre à un produit de réduction (diméthyl-3, 5 hydroquinone).

L'autoradiographie des plaques de chromatographie sur couche mince a montré la présence, près de l'origine, de quantités appréciables de métabolites polaires non identifiables (tableau 13). La concentration de ces métabolites s'est accrue avec le temps et davantage encore dans les conditions anaérobies. Leur séparation et leur caractérisation par chromatographie en phase gazeuse et en phase liquide à haute performance n'ont pas été couronnées de succès. De même, la séparation par chromatographie sur couche mince des percolats soumis à une extraction par solvant (CH_2Cl_2) des sols soumis à l'anaérobiose a aussi révélé des concentrations décelables de métabolites polaires non identifiables uniquement, présumément des fractions

Tableau 13. Concentrations moyennes de radiocarbone extractible de la litière des limons sableux et argileux et des percolats des colonnes de sol, après divers intervalles d'incubation aérobie (milieu sec) et anaérobie (milieu humide)

	Composés séparés par chromatographie sur couche mince et leur radioactivité moyenne					
	Limon sableux			Limon argileux		
Fraction	30 j d'aérobiose	45 j d'aérobiose	30 j d'aérobiose et 15 j d'anaérobiose	30 j d'aérobiose	45 j d'aérobiose	30 j d'aérobiose et 15 j d'anaérobiose
Libre et faiblement lié	Carbamates MFM, MAM, AM et M, 14	Carbamates MAM, AM et M, 9	Carbamates Non décelables	Carbamates MFM, MAM, FAM, AM et M, 12	Carbamates MFM, MAM, AM et M, 11	Carbamates Non décelables
	Phénols DMAX, AX et MAX, 12	Phénols DMAX et AX, 14	Phénols DMAX et AX, 3	Phénols DMAX, AX et MAX, 11	Phénols DMAX, AX et MAX, 8	Phénols DMAX et AX, 5
	Autres DMPQ[a] et composés non identifiables, 3	Autres DMPQ et composés non identifiables, 3	Autres Composés non identifiables, 8	Autres Composés non identifiables, 3	Autres Composés non identifiables, 3	Autres Composés non identifiables, 5
Percolat	-	-	Composé non identifiable (polaire), 2	-	-	Composé non identifiable (polaire), 2

[a] R_f de 0,80.

phénoliques hydrosolubles, hydroxylées sur le noyau benzénique, mais qui n'ont pas été caractérisées davantage. En conclusion, les composés extractibles marqués du limon sableux soumis à l'aérobiose (30 j et 45 j) se trouvaient en proportions un peu plus grandes (29 et 26 %) que dans le limon argileux (26 et 22 %) (tableau 13) mais ne différaient pas de façon significative et ils contenaient davantage de métabolites de type phénolique, y compris la DMPQ, à fonction quinone. Cela montre que la dégradation par oxydation et hydrolyse prédomine davantage dans les sols sableux que dans les limons argileux. Les taux de produits de dégradation trouvés dans chaque colonne de sol ont aussi montré que la dose ajoutée de la substance chimique influait peu sur sa rémanence et sa vitesse de dégradation, comme l'avait fait observer Edwards (1972) à l'égard d'autres insecticides. Cependant, le type de sol (limon sableux ou limon argileux) semble influer sur la vitesse de dégradation, ce qui concorde avec les conclusions de Lichtenstein et Schulz (1960). Les percolats et les composés marqués, solubles dans l'eau et dans les solvants organiques des deux types de sol soumis à une anaérobiose de 45 j, ne contenaient aucun carbamate et phénol identifiables.

Dégradation du mexacarbate marqué au ^{14}C dans les échantillons de litière des limons sableux et argileux

Les résultats de la dégradation du mexacarbate marqué dans la litière stérile et non stérile, après 45 j d'aérobiose, sont donnés dans les tableaux 14 et 15. Après 45 j d'incubation en conditions stériles, nous avons retrouvé environ 96 et 99 % de la radioactivité d'origine des litières des limons sableux et argileux respectivement. La perte due aux produits volatiles ne s'élève respectivement qu'à 4 et à 2 % environ. Près de 29 % de la radioactivité d'origine a été retrouvé dans les résidus liés au limon sableux, comparativement à 37 % dans le limon argileux. Le gros de la radioactivité présente dans les résidus libres était sous forme de mexacarbate intact et de MFM, de MAM, d'AM

Tableau 14. Pourcentage de radioactivité dégagée sous forme de CO_2, sous aérobiose, après enrichissement de la litière des limons sableux et argileux avec 1,0 ppm de mexacarbate marqué au ^{14}C

Temps (jours)	Limon sableux		Limon argileux	
	Autoclavé	Non autoclavé	Autoclavé	Non autoclavé
0,0	ND	ND	ND	ND
0,5	ND	2,6 ± 1,0	ND	2,3 ± 0,9
1,0	ND	3,4 ± 0,9	ND	2,7 ± 0,6
2,0	0,3 ± 0,2	5,2 ± 1,3	ND	3,8 ± 0,7
3,0	0,3 ± 0,3	6,6 ± 1,5	0,1 ± 0,1	5,1 ± 1,1
5,0	0,5 ± 0,3	7,6 ± 1,4	0,3 ± 0,2	6,2 ± 1,3
7,0	0,7 ± 0,4	12,6 ± 1,7	0,5 ± 0,4	7,2 ± 1,9
10,0	0,9 ± 0,6	15,7 ± 1,8	0,7 ± 0,3	9,8 ± 1,8
13,0	1,3 ± 0,5	18,0 ± 1,6	0,8 ± 0,3	12,2 ± 1,4
16,0	1,9 ± 0,6	20,2 ± 1,8	0,9 ± 0,6	14,0 ± 1,8
20,0	2,2 ± 0,8	21,5 ± 2,0	1,1 ± 0,7	15,3 ± 1,1
25,0	2,7 ± 0,8	23,8 ± 2,1	1,2 ± 0,6	17,1 ± 1,1
30,0	3,0 ± 1,2	25,1 ± 1,8	1,3 ± 0,5	18,4 ± 1,8
35,0	3,3 ± 0,8	25,2 ± 2,4	1,4 ± 0,6	18,7 ± 2,4
40,0	3,6 ± 0,9	25,2 ± 2,7	1,6 ± 0,5	18,8 ± 2,6
45,0	3,8 ± 1,2	25,3 ± 2,9	1,8 ± 0,3	18,9 ± 2,5

et de DMAX en concentrations décelables (par chromatographie sur couche mince), ce qui montre que, dans la litière stérile, la dégradation de l'insecticide était faible. Dans la litière non stérile du limon sableux, le taux des radioactivités des résidus libres, faiblement liés et fortement liés était respectivement de 14, de 10 et de 41 %. Avant la fin de la période des expériences, environ le quart de la radioactivité avait disparu sous forme de CO volatil. De même, dans la litière du limon argileux, 10, 22 et 45 % de la radioactivité était présente sous forme de résidus libres, faiblement liés et fortement liés, respectivement. La perte due au CO_2 ne s'élevait qu'à 19 %, ce qui explique à 99 % le devenir de la radioactivité d'origine, comparativement à 91 % dans le cas du limon sableux. Il se dégage du tableau 14 que la dégradation est plus rapide dans le sol non

Tableau 15. Bilan moyen du radiocarbone retrouvé (par chromatographie sur couche mince) après 45 j d'incubation dans la litière stérile et non stérile des limons sableux et argileux, enrichie avec 1,0 ppm de mexacarbate marqué au ^{14}C

	Litière du limon sableux				Litière du limon argileux			
Fraction	Composés[a] (litière stérile)	% de l'activité d'origine	Composés (litière non stérile)	% de l'activité d'origine	Composés (litière stérile)	% de l'activité d'origine	Composés (litière non stérile)	%,de l'activité d'origine
Résidus libres et faiblement liés	M (0,65)	46	M (0,65)	1	M (0,65)	50	M (0,65)	5
	MFM (0,26)	2	MFM (0,26)	1	MFM (0,26)	1	MFM (0,26)	1
	MAM (0,36)	5	MAM (0,36)	5	MAM (0,36)	3	MAM (0,36)	8
	AM (0,31)	2	FAM (0,12)	1	AM (0,31)	1	FAM (0,12)	1
	DMAX (0,78)	7	AM (0,31)	1	DMAX (0,78)	2	AM (0,31)	2
	Composés non identifiables		DMAX (0,78)	6	Composés non identifiables		DMAX (0,78)	7
			MAX (0,39)	1			MAX (0,39)	1
	(0,55, 0,81)	1	AX (0,40)	1	(0,48, 0,55, 0,81)	3	AX (0,40)	1
			Composés non identifiables				Composés non identifiables	
			(0,48, 0,55) 0,80, 0,81)	8			(0,48, 0,55, 0,81)	12
Liée	-	29	-	41	-	37	-	45
Volatile[b]		4		25		2		19
Total		96		91		99		99

[a] R_f des composés donné entre parenthèses.

[b] $^{14}CO_2$ et autres.

stérilisé que dans le sol stérile. La vitesse de dégradation n'est pas constante: elle diminue graduellement. La plus grande partie des produits de dégradation volatils semble être sous la forme de $^{14}CO_2$.

Les produits identifiés après chromatographie sur couche mince et comptage à scintillations des râclures des fractions libres et faiblement liés de la litière non stérile du limon sableux comprennent 1 % de M, 8 % d'autres carbamates (MFM, MAM, FAM et AM), 8 % de phénols (DMAX, MAX et AX) et environ 8 % de produits non identifiables (tableau 15). Dans la litière non stérile du limon argileux, on trouve les mêmes types de composés, mais en taux supérieurs. La fraction de carbamates intacts est légèrement supérieure, de même que les fractions phénoliques. Comme l'a observé Sethunathan (1973) à l'égard de certains organochlorés, des réactions de réduction, plutôt que d'oxydation, ont probablement joué un rôle important dans la dégradation du mexacarbate dans la litière du limon argileux. Nous pouvons conclure de nos données que le mexacarbate présent dans les sols forestiers s'est dégradé surtout sous l'action des microbes, même si certaines réactions de dégradation chimique (Roberts et coll., 1978) et photolytique (Crosby et coll., 1965; Silk et Unger, 1973) peuvent avoir joué. Kazano et coll. (1972) ont fait observer que la quantité de métabolites formés durant la dégradation dépend du type de litière. Comme la litière stérile a dégagé davantage de radioactivité dans le temps (tableau 14), il est très probable que, outre la dégradation microbienne, la volatilisation ait été à l'origine de la perte d'un très petit pourcentage du mexacarbate marqué au ^{14}C.

La dégradation microbienne s'est intensifiée graduellement durant les sept à dix premiers jours pour graduellement plafonner et se stabiliser après 30 j. Le phénomène peut s'expliquer par l'adsorption de la substance sur les matrices de la litière, ce qui a pour effet de diminuer son assimilabilité biologique, ou par l'inaptitude de la substance à

provoquer les modifications enzymatiques exigées par les micro-organismes pour bien utiliser son carbone afin d'enrichir le "pool" microbien (Hiltbold, 1974). On sait (Weber et coll., 1968 et 1969; Adams Jr, 1973) que l'adsorption d'un pesticide basique comme le mexacarbate dépend du pH, qu'elle augmente en raison inverse de ce dernier et que la bioactivité est inversement proportionnelle à l'adsorption. Les échantillons de litière que nous avons utilisés étaient acides (pH de 4,20 et 4,36, tableau 2). La baisse non linéaire de la bioactivité du mexacarbate dans le temps semble due à sa faible bioassimilabilité, celle-ci étant due à l'adsorption sur la litière organique à la faveur de liaisons ioniques et physiques (Weber, 1970) plutôt qu'à son inaptitude à faire proliférer les microbes du sol.

Il semble que la dégradation du mexacarbate dans les échantillons de litière des deux sols puisse être décrite par l'équation exponentielle suivante:

$$Y = A + B\,e^{-Cd} \qquad (1)$$

où Y est la quantité de mexacarbate en g, en différentes journées j après le début du traitement; A, la concentration résiduelle de la substance à la fin de l'expérience; B, le coefficient qui multiplie le terme e^{-Cd}; et C, la constante de vitesse de la dégradation exponentielle. Comme Y et A sont connus expérimentalement, on peut se servir de l'équation (2) pour connaître B et C pour tracer la courbe de dégradation (figure 3a) dans les deux sols:

$$\log (Y - A) = \log B - \frac{C}{2{,}303}\,d \qquad (2)$$

La période (T), c'est-à-dire le nombre de jours exigés pour dégrader la moitié de la quantité initiale de substance, est inversement proportionnelle à la constante de vitesse C, en vertu de l'équation (3):

$$T = \frac{\ln 2}{C} \qquad (3)$$

Des courbes de dégradation de la figure 3a, on peut constater que la vitesse de dégradation du mexacarbate diffère selon les deux types de litière. Elle semble plus grande dans la litière du limon sableux, T égalant alors 7,38 j, tandis que dans le limon argileux, T vaut environ 7,74 j (bien que pour les systèmes biologiques un écart si faible puisse ne pas être significatif). De faibles écarts semblables entre la constante de vitesse C de la litière du limon sableux (C = 940 x 10^{-4}/j) et celle du limon argileux (C = 896 x 10-/j) ont aussi été observés, ce qui confirme que la vitesse de dégradation du mexacarbate dans les deux matrices diffère légèrement.

La vitesse de dégradation du mexacarbate dans les deux litières a aussi été reliée à la quantité de $^{14}CO_2$ dégagé (figure 3b). On peut constater que le dégagement de CO_2 s'accroît avec le temps, conformément à la fonction de Poisson. Pour déterminer les coefficients E, F et G de l'équation (4), nous avons eu recours à l'analyse de régression non linéaire et à la méthode des moindres carrés:

$$P = E + F\,(1 - e^{-Gd}) \qquad (4)$$

où P est le pourcentage de radioactivité dégagée à différentes journées j; E, le pourcentage maximal final à la fin de l'expérience (45 j); F, le coefficient qui multiplie le terme $(1 - e^{-Gd})$; et G, la vitesse de dégagement du CO_2. Il est évident, à la lecture de la figure 3b, que le dégagement de CO_2 est plus rapide au cours des sept premières journées et, par conséquent plus intense, généralement, dans la litière du limon sableux que dans celle du limon argileux. Les valeurs de G sont plus grandes pour la litière du limon sableux que pour celle du limon argileux, ce qui confirme la perte plus rapide de la substance par la première matrice. Cette constatation concorde avec la vitesse de

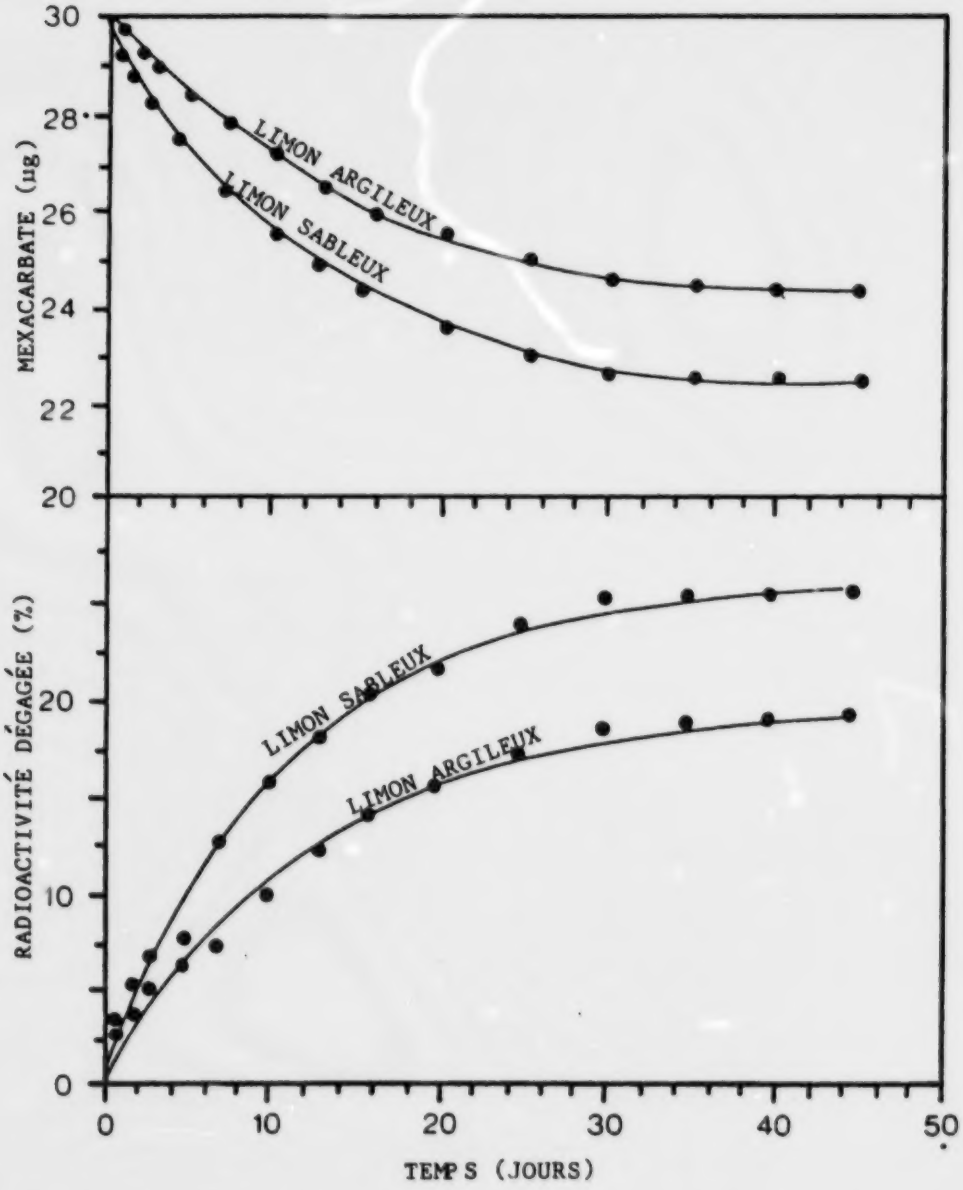


Figure 3. Dégradation du mexacarbate dans les limons sableux et argileux forestiers.

disparition de la substance dans les deux types de litière. Edwards (1972) et Hamaker (1972) ont résumé certaines des analyses semblables qu'on peut faire grâce à la théorie cinétique dans l'étude de la dégradation des insecticides dans les sols.

Mécanismes de la dégradation du mexacarbate dans les sols forestiers

Si l'on excepte les études du phénomène dans les sols agricoles(Kazano et coll., 1972; Benezet et Matsumura, 1974), peu de choses ont été publiées sur les mécanismes de la dégradation du mexacarbate dans les sols forestiers. Les données obtenues pour d'autres types de sol ou d'autres substrats ne s'appliquent pas nécessairement aux sols forestiers, car la rémanence d'une substance dépend de la composition du sol, de son pH, de sa faune microbienne, des pratiques culturales, etc. (Graham-Bryce, 1967; Harris, 1964; Edwards, 1972; Hiltbold, 1974; Chapman et Cole, 1982; Rajagopal et coll., 1984.) Tous ces facteurs ne jouent pas de la même façon sur les sols forestiers et sur les autres types de sol. À ce point de vue s'oppose celui de Meikle (1973), qui a analysé les données disponibles sur la substance chimique et fait valoir la similitude des mécanismes de sa dégradation tant chez les plantes et les animaux que dans les sols. Hosler Jr (1974), Matthews et Faust (1977 et 1981) et Roberts et coll. (1978) ont observé des produits de dégradation semblables dans l'eau.

Dans nos observations de la percolation dans les colonnes de sol (tableau 8), du devenir métabolique en aérobiose et en anaérobiose (tableau 13) et de la dégradation en aérobiose (tableau 15), nous avons mis en évidence divers carbamates, phénols et produits polaires ou non, non identifiés. Cependant, en anaérobiose (tableau 13), nous n'avons trouvé dans aucun des sols étudiés de trace de carbamates intacts. La disparition du mexacarbate semble donc commandée par des mécanismes complexes de N-déméthylation oxydante, de désamination, d'hydroxylation, d'hydrolyse et de

conjugaison à la matrice des litières (Goring et coll., 1975). Des observations semblables ont aussi été faites par Meikle (1973) et Roberts et coll. (1978). Le mexacarbate n'est pas rémanent en anaérobiose, dans aucun des types de sol (tableau 13). Les fractions libres et faiblement liées, contenaient, dans les conditions aérobies, outre le mexacarbate, d'autres carbamates intacts (MFM, MAM et AM). Ces espèces, nous le présumons, sont formées par l'hydroxylation du méthyle du groupe diméthylamino, puis d'une décarboxylation oxydante qui aboutit à la déméthylation du groupe par les micro-organismes du sol (Ryan et Knaak, 1971). D'autres chercheurs ont aussi montré que le mexacarbate est dégradé par divers substrats en plusieurs produits d'oxydation dont le cycle arylique et la fonction carbamate restent intacts, ce qui souligne un mécanisme non hydrolytique (Abdel-Wahab et Casida, 1967; Tsukamoto et Casida, 1967; Roberts et coll., 1969). La présence de divers métabolites que nous n'avons pas pu identifier semble due à l'hydroxylation et à l'oxydation des groupements méthyle greffés sur le cycle de même qu'à la formation de dérivés N-hydroxylés stables du groupe méthyle de la fonction carbamate (Abdel-Wahab et Casida, 1967; Roberts et coll., 1969; Kuhr et Dorough, 1976). En outre, l'hydroxylation sur le cycle des méthyl-carbamates insecticides se produit aussi (Dorough et Casida, 1964; Williams et coll., 1964b; Kuhr et Casida, 1967; Tsukamoto et Casida, 1967; Oonnithan et Casida, 1968; Knaak et coll., 1970; Knaak, 1971; Paulson et coll., 1972). Cependant, nous n'avons pas tenté d'isoler et de caractériser ces métabolites.

La présence de composés phénoliques (DMAX, AX et MAX), en aérobiose, confirme que, outre les mécanismes décrits ci-dessus, l'hydrolyse enzymatique, chimique, ou les deux, du groupe fonctionnel carbamate est aussi importante dans le métabolisme du mexacarbate (Meikle, 1972). Un mécanisme similaire a été signalé pour la substance dans le sol (Laskowski, 1972; Benezet et Matsumura, 1974), dans le brocoli (Williams et coll., 1964a) et dans l'eau (Roberts et coll., 1978). La quantité de ces composés variait selon le

type de litière et les conditions expérimentales. Habituellement, elle était moindre dans le limon argileux et en anaérobiose. Ces métabolites primaires sont présents en tant que conjugués (Williams et coll., 1964a; Kuhr et Casida, 1967; Meikle, 1973). Les xylénols seraient surtout liés à des substances humiques et, dans une moindre mesure, à des substances non humiques (glucides, acides aminés, lipides, etc.) du sol, ce qui les rend hydrosolubles et biologiquement inactifs (Kazano et coll., 1972; Kaufman, 1974; Kuhr et Dorough, 1976; Stevenson, 1982). Le métabolisme ultérieur des amino-xylénols semble emprunter la voie de la désamination suivie d'une hydroxylation par les micro-organismes du sol, ce qui forme initialement la diméthyl-3, 5 hydroquinone (R_f de 0,81), espèce transitoire hypothétique, et son produit d'oxydation, la DMPQ, autre quinone (R_f de 0,80), sporadiquement observée dans les échantillons de litière de limon sableux (tableau 13). Laskowski (1972) a signalé la formation d'hydroquinone dans les sols. La formation de telles hydroquinones est aussi fréquente chez les plantes, les animaux et dans les sols (Williams et coll., 1964a et 1964b; Stevenson, 1982).

Le dégagement de CO_2 du mexacarbate marqué dans un des chaînons de son cycle a servi à mesurer l'ouverture de ce dernier. Les résultats du tableau 14 montrent que de 19 à 25 % de la dose appliquée a dégagé du CO_2 volatil (Laskowski et coll., 1983; Lichtenstein et coll., 1972). Ce mécanisme de dégradation par les micro-organismes du sol a été observé chez d'autres pesticides (Alexander, 1972; Meikle, 1972; Lannio et coll., 1973; Kearney et coll., 1967; Starr et Cunningham, 1975; Venkateswarlue et Sethunathan, 1979; Matsumura et Krishna Murti, 1982; Fox, 1983). Même si les précurseurs directs de CO_2 n'ont pas été caractérisés, il semble qu'une telle ouverture du cycle produirait des métabolites polaires. La quantité considérable de radioactivité décelée près de l'origine, sur les autoradiogrammes des plaques à couche mince, semble provoquée par ces métabolites. Nous n'avons pas déterminé si ces derniers étaient dus à l'ouverture du cycle ou non. De même, nous n'avons pas identifié les substances correspondant à toutes

les taches des chromatogrammes sur couche mince, à cause de leur faible radioactivité et aussi à cause du recouvrement de certains des composés.

Compte tenu des observations qui précèdent et qui se fondent sur la chromatographie sur couche mince et sur des preuves qui nous ont été fournies par d'autres chercheurs (Meikle, 1973; Roberts et coll., 1978), nous avons posé l'hypothèse d'une chaîne de réactions de dégradation du mexacarbate dans les sols forestiers, que nous montrons à la figure 4. Soulignons son caractère hypothétique, car la figure ne se fonde que sur les résultats d'études de chromatographie sur couche mince et d'études radiochimiques et qu'il lui manque la confirmation définitive de la spectrométrie de masse ou de la résonance magnétique nucléaire. Soulignons plus fortement encore que la séquence des réactions semble la même dans les deux sols. Enfin, la plupart des composés transitoires et des conjugués n'y figurent pas à moins qu'ils ne constituent les intermédiaires nécessaires du processus métabolique d'ensemble.

Comme nous l'avons déjà signalé, la dose de mexacarbate pulvérisé opérationnellement sur les forêts est petite (70 g de matière active à l'hectare), et la quantité qui atteint le sol forestier est extrêmement faible, environ 0,1 ppm (Sundaram et Nott, 1985). Dans ces conditions, les probabilités d'isoler et de déceler la plupart de ces métabolites seraient extrêmement ténues. Le peu qui atteint le sol serait rapidement dégradé par les micro-organismes et aussi par le rayonnement solaire, pour donner des molécules sans groupement carbamate, inoffensives.

CONCLUSIONS

Les études de laboratoire, dans des conditions qui simulent celles du terrain et au cours desquelles il est fait emploi de colonnes qu'on emplit à la main, ont clairement

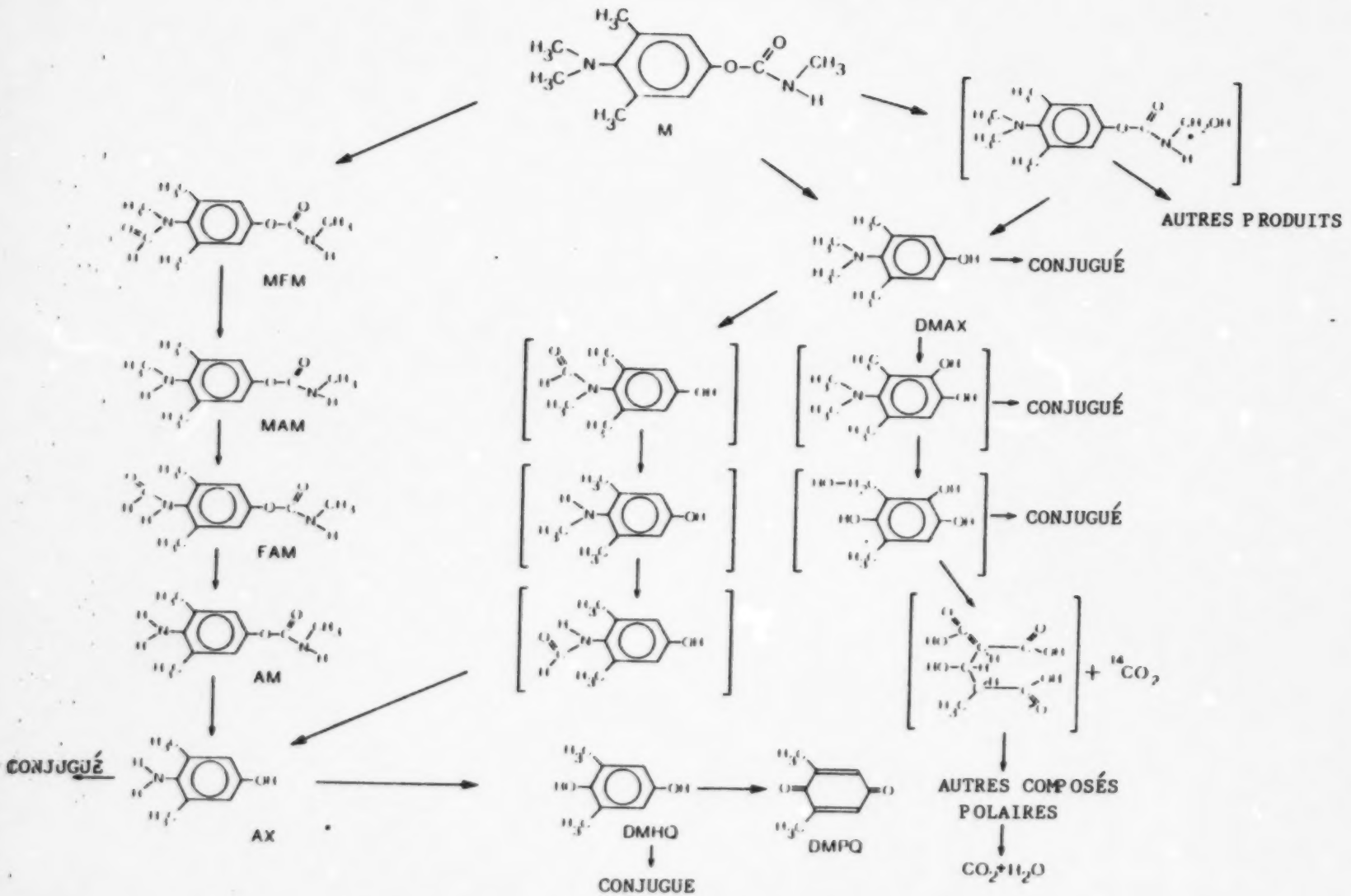


Figure 4. Séquences possibles de la dégradation métabolique du mexacarbate dans les sols forestiers.

montré que le mexacarbate s'adsorbe fortement sur la matrice des sols et percole rarement jusque dans les horizons inférieurs à moins que les colonnes ne soient saturées. Ceci indique qu'il est très peu probable que la substance atteigne la nappe phréatique, consécutivement à un épandage forestier à la dose opérationnelle de 70 g de matière active à l'hectare. En conditions tant aérobies qu'anaérobies, la dégradation est rapide, surtout du fait de l'action microbienne, ce qui fait en sorte que la substance ne constitue, par sa rémanence, aucun problème écologique. Les résidus libres et liés disparaissent rapidement en anaérobiose. Les principaux mécanismes de la dégradation seraient la N-déméthylation oxydante, la désamination, l'hydrolyse, l'hydroxylation, la conjugaison et, finalement, l'ouverture du cycle. Les principaux produits de dégradation sont, selon les conditions expérimentales, des carbamates, des phénols, le CO_2 et divers autres composés non identifiés, polaires et non polaires. Nos données, extrapolées aux conditions de terrain, portent à croire que la quantité de mexacarbate pulvérisé qui atteint le sol forestier serait extrêmement faible et disparaîtrait rapidement; il n'y aurait donc pas lieu de s'inquiéter.

Notre méthode pourrait être normalisée pour servir à l'évaluation de la mobilité et de la dégradation des pesticides dans les sols forestiers. La connaissance de ces caractéristiques est essentielle non seulement pour comprendre comment un pesticide chimique se comporte dans la biosphère, mais aussi pour l'utiliser de façon sûre et efficace.

REMERCIEMENTS

Nous voulons remercier Reginald Nott et Johanna Broks, qui nous ont aidés à prélever les sols forestiers et à réaliser les analyses instrumentales, Joe Ramaker, du Centre de foresterie des Grands Lacs, qui nous a donné les caractéristiques et la

composition des sols utilisés; et Richard W. Heintzelman, de la société Union Carbide Agricultural Products Inc., qui nous a fourni des échantillons de mexacarbate marqué et de ses métabolites. Nous voulons aussi remercier cette société pour son appui financier généreux à notre travail.

OUVRAGES DE RÉFÉRENCE

Abdel-Wahab, A.J.; Casida, J.E. 1967. Photooxidation of two 4-dimethylamino-aryl methylcarbamate insecticides (Zectran® and Matacil®) on bean foliage and of alkylaminophenyl methylcarbamates on silica gel chromatoplates. J. Agric. Food Chem. 15(3):479-487.

Adams, R.S. Jr. 1973. Factors influencing soil adsorption and bioactivity of pesticides. Residue Revs. 47(1):1-54.

Alexander, M. 1972. Pages 365-384 in F. Matsumura, G.M. Boush, T. Misato, eds. Environmental toxicology of pesticides. Academic Press, New York, N.Y.

AOAC (Association of Official Analytical Chemists) 1955. Official methods of analysis. 8th ed. AOAC., Washington, D.C.

Armson, K.A. 1977. Forest Soils: Properties and processes. Univer. Toronto Press, Toronto, Ont.

Bailey, G.W.; White, J.L. 1964. Review of adsorption and desorption of organic pesticides by soil colloids with implications concerning pesticide bioactivity. J. Agric. Food Chem. 12:324-332.

Benezet, B.T.; Matsumura, F. 1974. Factors influencing the metabolism of mexacarbate by microorganisms. J. Agric. Food Chem. 22(3):427-430.

Bowman, B.T.; Sans, S.W. 1982. Adsorption, desorption, soil mobility, aqueous persistence and octanol-water partitioning coefficients of terbufos, terbufos sulfoxide and terbufos sulfone. J. Environ. Sci. Health B17(5):447-462.

Chapman, R.A.; Cole, C.M. 1982. Observations on the influence of water and soil pH on the persistence of insecticides. J. Environ. Sci. Health B17 (5):487-504.

Crosby, D.C.; Leitis, E.; Winterlin, W.L. 1965. Photodecomposition of carbamate insecticides. J. Agric. Food Chem. 13:204-208.

Dorough, H.W.; Casida, J.E. 1964. Nature of certain carbamate metabolites of the insecticide Sevin. J. Agric. Food Chem. 12:294-304.

Diamond, J.B.; Malcolm, S.E.; VanDerwerker, G.K. 1972. Zectran and aquatic insects: Comparison with other insecticides. Environ. Entomol. 1:459-464.

Edwards, C.A. 1972. Pages 515-568 in Insecticides. C.A.J. Goring and J.W. Hamaker, eds. Organic Chemicals in the Soil Environment, Vol. 2. Marcel Dekker, Inc., New York, N.Y.

EPA (Environmental Protection Agency, U.S.A.). 1981. Guidelines for registering pesticides in the United states: Subpart N, chemistry requirements: Environmental fate. Unpublished draft.

Eshel, Y.; Warren, G.F. 1967. A simplified method for determining phytotoxicity, leaching, and adsorption of herbicides in soils. Weeds 15(2):115-118.

Farmer, W.J.; Aochi, Y. 1974. Picloram sorption by soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 38:418-423.

Fleming, W.E.; Maines, W.W. 1954. Persistence of chlordane in soils of the area infested by the Japanese beetle. J. Econ. Entomol. 47:165-169.

Fox, J.L. 1983. Soil microbes pose problems for pesticides. Science 221:1029-1031.

Gallaher, P.J.; Evans, L. 1961. Preliminary investigation on the penetration and persistence of DDT under pasture. New Zealand J. Agric. Res. 4:466-475.

Geissbuhler, H. 1969. The substituted ureas. Pages 79-111 in P.C. Kearney and D.D. Kaufman, eds. Degradation of herbicides. Marcel Dekker, Inc., New York, N.Y.

Goring, C.A.I.; Laskowski, D.A.; Hamaker, J.W.; Meikle, R.W. 1975. Principles of pesticide degradation in soil. Pages 135-172 in R. Haque and V.H. Freed, eds. Environmental dynamics of pesticides. Plenum Press, New York, N.Y.

Goswami, K.P.; Koch, B.L. 1976. A simple apparatus for measuring degradation of ^{14}C-labelled pesticides in soil. Soil Biol. Biochem. 8:527-528.

Graham, J. 1964. Absorbed water on clays. Rev. Pure Appl. Chem. 14:81-90.

Graham-Bryce, I.J. 1967. Adsorption of disulfoton by soils. J. Sci. Food Agric. 18:72-77.

Gray, R.A.; Weierich, A.J. 1968. Leaching of five thiocarbamate herbicides in soils. Weed Sci. 16(1):77-79.

Green, R.E. 1974. Pesticide-clay-water interactions. Pages 3-38 in W.D. Guenzi, ed. Pesticides in soil and water. Soil Science Society of America, Inc., Madison, Wis.

Grover, R. 1977. Mobility of dicamba, picloram, and 2, 4-D in soil columns. Weed Sci. 25 (2):159-162.

Hamaker, J.W. 1972. Decomposition: Quantitative aspects. Pages 253-340 in C.A.I. Goring and H.W. Hamaker, eds. Organic chemicals in the soil environment. Marcel Dekker, Inc., New York, N.Y.

Hamaker, J.W. 1975. The interpretation of soil leaching experiments. Pages 115-133 in R. Haque and V.H. Freed, eds. Environmental dynamics of pesticides. Plenum Press, New York, N.Y.

Hamaker, J.W.; Goring, C.A.I.; Youngson, C.R. 1966. Sorption and leaching of 4-amino-3, 5, 6-trichloropicolinic acid in soils. In Organic pesticides in the environment. Adv. in Chem. 60:23-37.

Hamaker, J.W.; Thompson, J.M. 1972. Adsorption. Pages 49-144 in C.A.I. Goring and J.W. Hamaker, eds. Organic chemicals in the soil environment. Marcel Dekker, Inc., New York, N.Y.

Haque, R. 1975. Role of adsorption in studying the dynamics of pesticides in a soil environment. Pages 97-114 in R. Haque, and V.H. Freed, eds. Environmental dynamics of pesticides. Plenum Press, New York, N.Y.

Harris, C.R. 1964. Influence of soil moisture on the toxicity of insecticides in a mineral soil to insects. J. Econ. Entomol. 54:1038-1045.

Harris, C.R. 1966. Influence of soil type on the activity of insecticides in soil. J. Econ. Entomol. 59-1221-1225.

Harvey, J. Jr. 1983. A simple method of evaluating soil breakdown of ^{14}-pesticides under field condition. Residues Revs. 85:149-158.

Helling, C.S. 1971. Pesticide mobility in soils-III: Influence of soil properties. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 35:743-748.

Hill, G.D.; McGahen, J.W.; Baker, H.M.; Finnerty, D.W.; Bingiman, C.W. 1955. The fate of substituted urea herbicides in agricultural soils. Agron. J. 47:93-104.

Hiltbold, A.E. 1974. Persistence of pesticides in soil. Pages 203-220 in W.D. Guenzi, ed. Pesticides in soil and water. Soil Sci. Soc. of America, Inc. Madison, Wis.

Hosler, C.F., Jr. 1974. Degradation of Zectran on alkaline water. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 12:599-605.

Kaufman, D.D. 1974. Degradation of pesticides by soil microorganisms. Pages 133-202 in W.D. Guenzi, ed. Pesticides in soil and water. Sci. Soc. of America, Inc., Madison, Wis.

Kazano, H.; Kearney, P.C.; Kaufman, D.D. 1972. Metabolism of methylcarbamate insecticides in sols. J. Agric. Food Chem. 20(5):975-979.

Kearney, P.C.; Kaufman, D.D.; Alexander, M. 1967. Biochemistry of herbicide decomposition in soil. Pages 318-342 in A.D. McLaren and G.H. Peterson, eds. Soil biochemistry. Marcel Dekker, New York, N.Y.

Khan, M.; Gassman, M.; Haque, R. 1976. Biodegradation of pesticides. Chemtec 6(1):62-69.

Knaak, J.B. 1971. Biological and nonbiological modifications of carbamates, Bull. W.H.O. 44:121.

Knaak, J.B.; Munger, D.M.; McCarthy, J.F. 1970. Metabolism of carbofuran in alfalfa and bean plants. J. Agric. Food Chem. 18:827-831.

Kuhr, R.J. 1970. Metabolism of carbamate insecticide chemicals in plants and insects. J. Agric. Food Chem. 18:1023-1030.

Kuhr, R.J.; Casida, J.E. 1967. Persistent glycosides of metabolites of methylcarbamate insecticide chemicals formed by hydroxylation on bean plants. J. Agric. Food Chem. 15:814-824.

Kuhr, R.J.; Dorough, H.W. 1976. Carbamate insecticides: Chemistry, biochemistry and toxicology. CRC Press, Cleveland, Ohio.

Lannio, T.L.; Kearney, P.C.; Kaufman, D.D. 1973. Microbial degradation of dinitramine. Pest. Biochem. Physiol. 3:271-327.

Laskowski, D.A. 1972. Dow Chem. Co., U.S.A., Walnut Creek, Calif., unpublished work.

Laskowski, D.A.; Swann, R.L.; McCall, P.J.; Bidlack, H.D. 1983. Soil degradation studies. Residue Revs. 85-139-147.

Lichtenstein, E.P.; Schulz, K.R. 1960. Epoxidation of aldrin and heptachlor in soils as influenced by autoclaving, moisture and soil types. J. Econ. Entomol. 53:192-197.

Lichtenstein, E.P.; Schulz, K.R.; Fuhremann, T.W. 1972. Movement and fate of dyfonate in soils under leaching and non-leaching conditions. J. Agric. Food Chem. 20(4):831-838.

Marquardt, P.P. 1964. Zectran®. Pages 581-583 in G. Zweig, ed. Analytical methods for pesticides, plant growth regulators and food additives: Vol. II. Academic Press, New York, N.Y.

Matsumura, F.; Krishna Murti, eds. 1982. Biodegradation of pesticides. Plenum Press, New York, N.Y.

Matthews, E.W.; Faust, S.D. 1977. The hydrolysis of Zectran® in buffered and natural waters. J. Environ. Sci. Health B 12(2):129-146.

Matthews, E.W.; Faust, S.D. 1981. The sorption of Zectran® on bottom sediments and peat moss. J. Environ. Sci. Health B 16(3):325-336.

Meikle, R.W. 1972. Decomposition: Qualitative relationships. Pages 145-251 in C.A.I. Goring and J.W. Hamaker, eds. Organic chemicals in the soil environment. Marcel Dekker, Inc., New York, N.Y.

Meikle, R.W. 1973. Metabolism of 4-dimethylamino -3, 5-xylyl methylcarbamate (mexacarbate, active ingredient of Zectran® insecticide): A unified picture. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 10:29-36.

Oonnithan, E.S.; Casida, J.E. 1968. Oxidation of methyl and dimethylcarbamate insecticide chemicals by microsomal enzymes and anticholinesterase activity of the metabolites. J. Agric. Food Chem. 16(1):28-44.

Paulson, G.D.; Zehr, M.V.; Dockter, M.M.; Zaylskie, R.G. 1972. Metabolism of carbaryl (1-naphthyl methylcarbamate) in chicken urine. J. Agric. Food Chem. 20:33-37.

Prebble, M.L., coord. 1975. Traitements aériens pour combattre les insectes forestiers au Canada. Environ. Canada, Ottawa, Ont.

Rajagopal, B.S.; Brahmaprakash, G.P.; Reddy, B.R.; Singh, U.D., Sethunathan, N. 1984. Effect and persistence of selected carbamate pesticides in soil. Residue Res. 93:1-199.

Roberts, R.B.; Look, M.; Haddon, W.F.; Dickerson, T.C. 1978. A new degradation product of the insecticide mexacarbate found in fresh water. J. Agric. Food Chem. 26(1):55-59.

Roberts, R.B.; Miskus, R.P.; Duckles, C.K.; Sakai, T.T. 1969. In vivo fate of the insecticide Zectran® in spruce budworm, tobacco budworm, and housefly larvae. J. Agric. Food Chem. 17(1):107-111.

Ryan, A.J.; Knaak, J.B. 1971. The metabolism of pesticidal carbamates. CRC Crit. Rev. Toxicol. 1:33-53.

Schlagbauer, B.G.L.; Schlagbauer, A.W.J. 1972. The metabolism of carbamate pesticides - A literature analysis Part I. Residue Revs. 42:1-84.

Scott, D.C.; Weber, J.B. 1967. Herbicide phytotoxicity as influenced by adsorption. Soil Sci. 104:151-158.

Sethunathan, N. 1973. Microbial degradation of insecticides in flooded soil and in anaerobic cultures. Residue Revs. 47:143-167.

Sharom, M.S.; Miles, J.R.W.; Harris, C.R.; McEwen, F.L. 1980. Behaviour of 12 insecticides in soil and aqueous suspensions of soil and sediment. Water Research 14:1095-1100.

Silk, P.J.; Unger, I. 1973. The photochemistry of carbamates I. The photodecomposition of Zectran®. Int. J. Environ. Anal. Chem. 2:213-220.

Spencer, E.Y. 1973. Guide to chemicals used in crop protection. Agric. Canada, London, Ont.

Starr, R.L.; Cunningham, D.J. 1975. Leaching and degradation of 4-aminopyridine - ^{14}C in several soil systems. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 3(1):72-83.

Stevenson, F.J. 1982. Humus Chemistry. John Wiley and Sons, New York, N.Y.

Sundaram, K.M.S.; Nott, R. 1985. Mexacarbate residues in selected components of a conifer forest following aerial applications of oil-based and aqueous spray formulations. J. Environ. Sci. Health (B), 20 (in press).

Sundaram, K.M.S.; Szeto, S.Y.; Hindle, R. 1980. Detection of aminocarb and its major metabolites by thin-layer chromatography. J. Chromatograph. 194:100-103.

Swanson, C.L.W.; Thorp, F.C.; Friend, R.B. 1954. Adsorption of lindane by soils. Soil Sci. 78:379-388.

Tsukamoto, M.; Casida, J.E. 1967. Metabolism of methylcarbamate insecticides by the $NADPH_2$ requiring enzyme system from house flies. Nature 213:49-51.

Venkateswarlu, K.; Sethunathan, N. 1979. Metabolism of carbofuran in rice-straw amended and unamended rice soil. J. Environ. Qual. 8:365-368.

Weber, J.B. 1970. Mechanisms of adsorption of s-triazines by clay colloids and factor affecting plant availability. Residue Rev. 32:93-130.

Weber, J.B. 1972. Model soil systems, herbicide leaching and sorption. Pages 146-160 in R.E. Wilkinson, ed. Research methods in weed science. XXV Ann. Commemorative Issue, Southern Weed Sci. Soc.